

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H05B 33/14, C09K 11/06, H01L 33/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/02018</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/03439</b>			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>15. Januar 1998 (15.01.98)</b>
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>1. Juli 1997 (01.07.97)</b>			(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</b>
(30) Prioritätsdaten: <b>196 27 070.7 5. Juli 1996 (05.07.96) DE</b>			(81) Bestimmungsstaaten: <b>AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CP, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Wernerstrasse 51, D-70469 Stuttgart (DE).</b>			
(72) Erfinder; und			(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): <b>WEHRMANN, Rolf [DE/DE]; Scheiblerstrasse 101, D-47800 Krefeld (DE). ELSCHNER, Andreas [DE/DE]; Lederstrasse 6, D-45479 Mülheim an der Ruhr (DE). HUEPPAUFF, Martin [DE/DE]; Sulzauerstrasse 10, D-70563 Stuttgart (DE). JONDA, Christoph [DE/DE]; Hummelbergstrasse 2a, D-70195 Stuttgart (DE). TERRELL, David [GB/BE]; Diependaelc 4, B-2547 Lint (BE). QUINTENS, Dirk [BE/BE]; Meesfortbaan 221, B-2500 Lier (BE). ANDRIES, Hartwig [BE/BE]; Nieuwstraat 26, B-9150 Rupelmonde (BE).</b>
(54) Titel: <b>ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENTS USING BLEND SYSTEMS</b>			
(54) Bezeichnung: <b>ELEKTROLUMINESZIERENDE ANORDNUNGEN UNTER VERWENDUNG VON BLENDSYSTEMEN</b>			
(57) Abstract			

The invention concerns electroluminescent arrangements composed of a substrate, an anode, an electroluminescent element and a cathode, at least one of the two electrodes being transparent in the visible spectrum range. The electroluminescent electrode can contain the following components in sequence: an electroluminescent, hole-injecting, hole-transporting zone, an electron-transporting zone and an electron-injecting zone. The invention is characterized in that the hole-injecting and hole-transporting zone contains an optionally substituted tris-1,3,5-(aminophenyl) benzene compound A or a mixture thereof, and the electroluminescent element optionally contains a further functionalized compound selected from the group comprising hole-transporting materials, a luminescent material B and optionally electron-transporting materials. In addition to component A, the hole-injecting and hole-transporting zone can comprise one or a plurality of further hole-transporting compounds. At least one zone is present, individual zones can be omitted and the zone(s) present can assume a plurality of functions.

(57) Zusammenfassung

Elektrolumineszierende Anordnungen, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und einer Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann: eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und eine elektroinjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und lochtransportierende Zone eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung A oder eine Mischung davon ist und das elektrolumineszierende Element gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material B und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthält, wobei die lochinjizierende und lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbügeln der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	CG	Guinea	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NG	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Eesti						

Elektrolumineszierende Anordnungen unter Verwendung von Blendsystemen

5 Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

10 Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großflächige Anordnungen sind nicht möglich.

15 Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-P 4 539 507, US-P 4 769 262, US-P 5 077 142, EP-A 406 762, EP-A 278 758, EP-A 278 757)

20 Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene (PPV)) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben. G. Leising et al., Adv Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem Commun. 32 (1992), Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-A 443 861, WO-A-9203490 und 92003491 beschrieben.

25 EP-A 0 294 061 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger et al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO 92/16023).

30 Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt. M. Stolka et al., Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 1, pp 175-182, 1995, H. Bassler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551, K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett 67 (16), 1995, 2281, EP-A 532 798.

- 2 -

Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- 1 Träger, Substrat
- 5 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 4 Löcher-transportierende Schicht
- 5 Licht-emittierende Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht
- 10 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 8 Topelektrode
- 9 Kontakte
- 10 Umhüllung, Verkapselung.

Die Schichten 3 bis 7 stellen das elektrolumineszierende Element dar

- 15 Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen inklusive der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylen) beschrieben
- 20

- 25 Der Aufbau von Mehrschichtsystemen kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings kann der Anlöseprozeß einer bereits aufgebrachten Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht in bestimmten Fällen eine Schwierigkeit darstellen.

- 30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen mit hoher Leuchtdichte, wobei die aufzubringende Mischung gießbar aufgebracht werden kann.

Es wurde gefunden, daß elektrolumineszierende Anordnungen, die untergenanntes Blendsystem enthalten, diese Anforderungen erfüllen. Im folgenden ist der Begriff Zone auch mit Schicht gleichzusetzen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher elektrolumineszierende Anordnungen, enthaltend ein Substrat, eine Anode, ein elektrolumineszierendes Element und eine Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann:

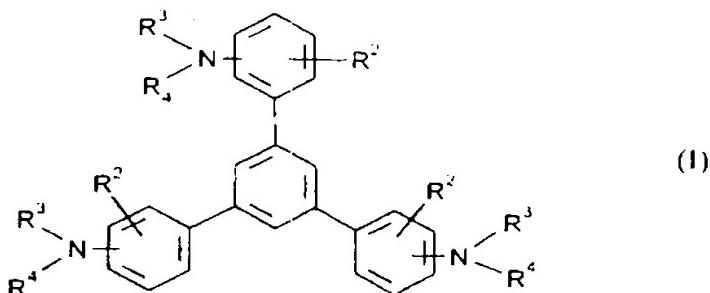
Eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und/oder eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und/oder lochtransportierende Zone eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung A oder eine Mischung davon ist und das elektrolumineszierende Element gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material B und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthält, wobei die lochinjizierende und lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.

Eine Zone kann mehrere Aufgaben übernehmen, d.h. daß eine Zone z.B. lochinjizierende, lochtransportierende, elektrolumineszierende, elektroneninjizierende und/oder elektronentransportierende Substanzen enthalten kann.

Das elektrolumineszierende Element kann ferner einen oder mehrere transparente polymere Binder C enthalten.

Die gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzol-Verbindung A steht für eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (I)

- 4 -



in welcher

$R^2$  für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

$R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  
5 Alkoxy carbonyl-substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen.

$R^1$  und  $R^4$  stehen unabhängig voneinander bevorzugt für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec - oder tert.-Butyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy carbonyl- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, wie beispielsweise Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxycarbonyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, jeweils gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und/oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy substituiertes Phenyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Naphthyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Naphthyl

Besonders bevorzugt stehen  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander für unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl oder jeweils einfach bis dreifach durch Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, n- und/oder iso-Propoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

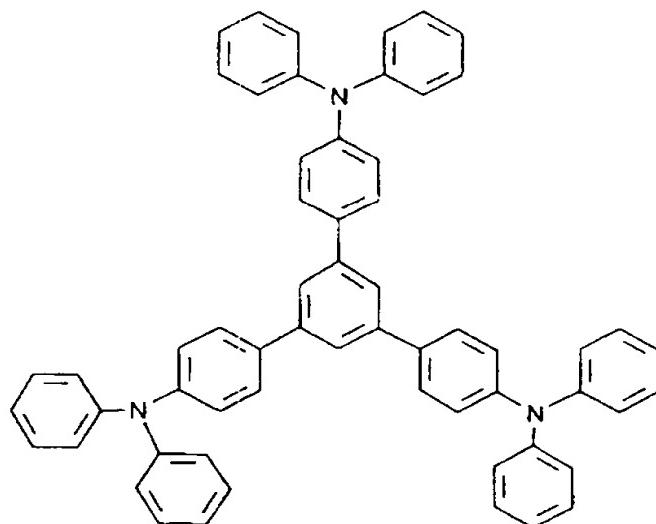
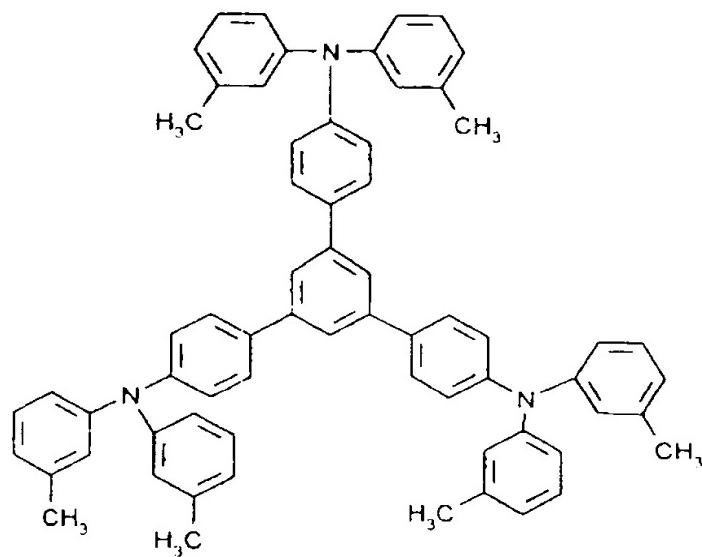
$R^2$  steht vorzugsweise für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec - oder tert.-Butyl, oder Chlor

Derartige Verbindungen und deren Herstellung sind in US-P 4 923 774 für den Einsatz in der Elektrophotographic beschrieben, welches hiermit ausdrücklich als Bestandteil der Beschreibung aufgenommen wird ("incorporated by reference") Die Tris-Nitrophenyl-Verbindung kann beispielsweise durch allgemein bekannte katalytische Hydrierung beispielweise in Gegenwart von Raney-Nickel in die Tris-aminophenyl-Verbindung überführt werden (Houben-Weyl 4/1C, 14-102, Ullmann

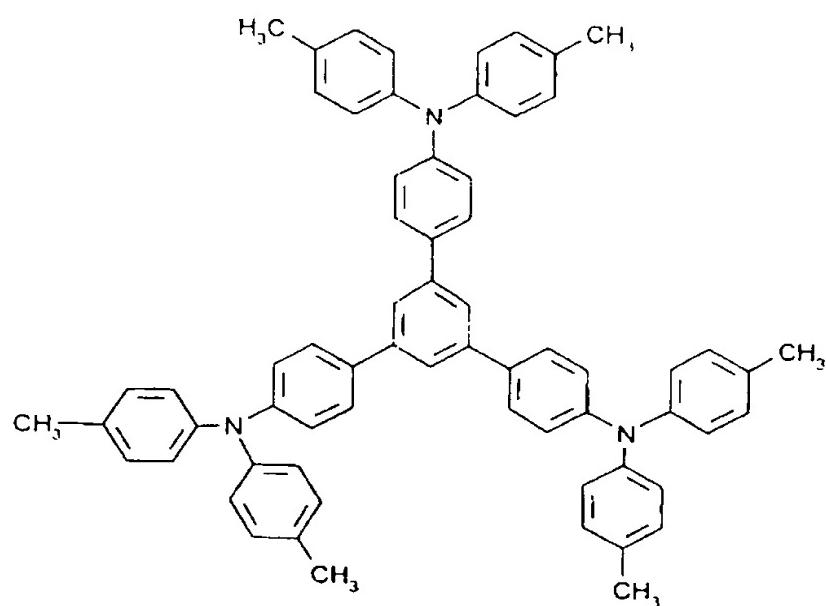
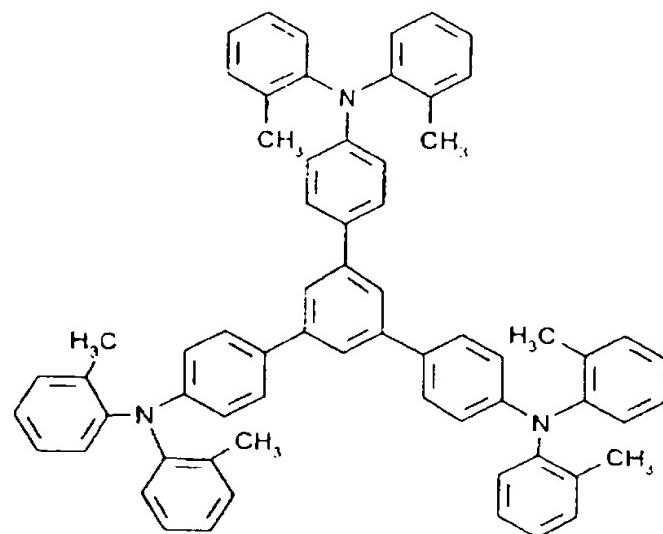
- 5 -

(4) 13, 135-148). Die Aminoverbindung wird in allgemein bekannter Weise mit substituierten Halogenbenzolen umgesetzt

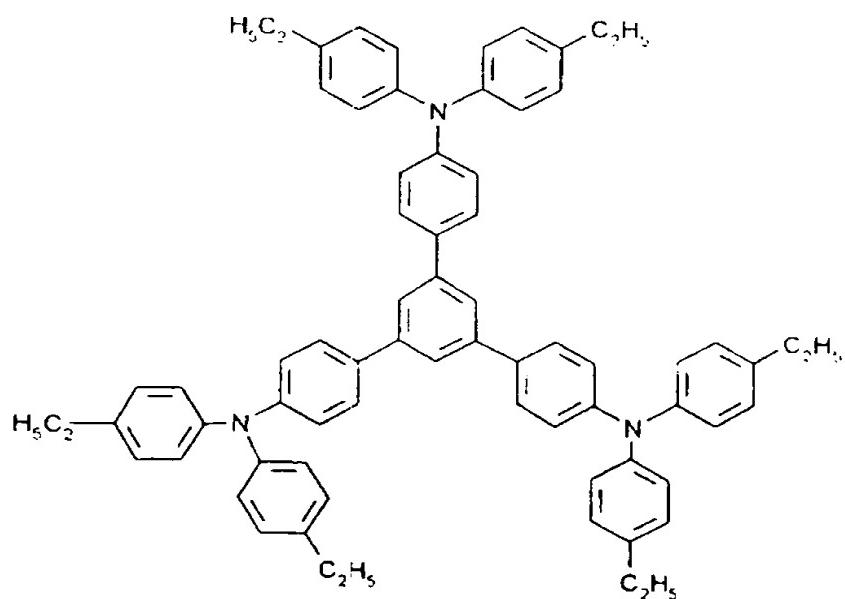
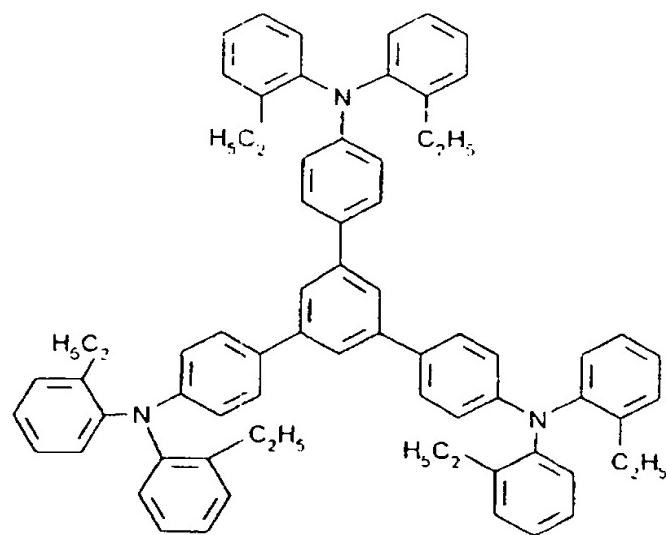
Beispielhaft seien die folgenden Verbindungen genannt, wobei die Substitution am Phenylring sowohl in ortho, meta und/oder para zum Aminstickstoff erfolgen kann



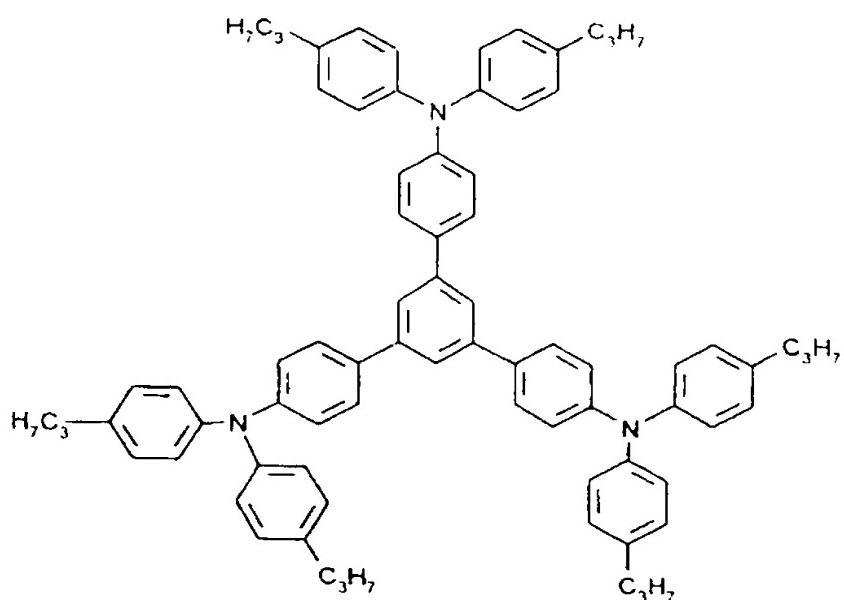
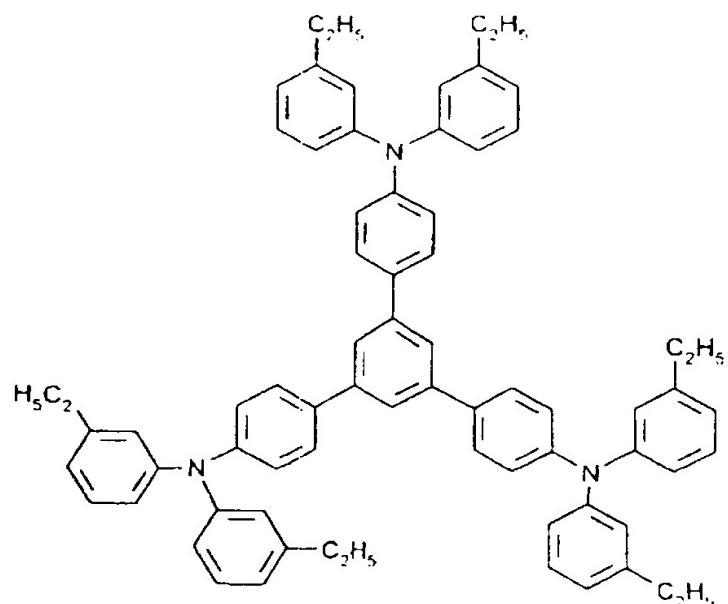
- 6 -



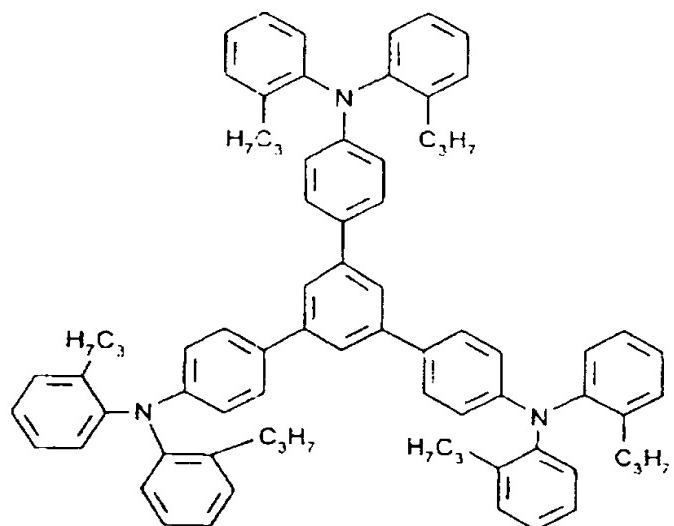
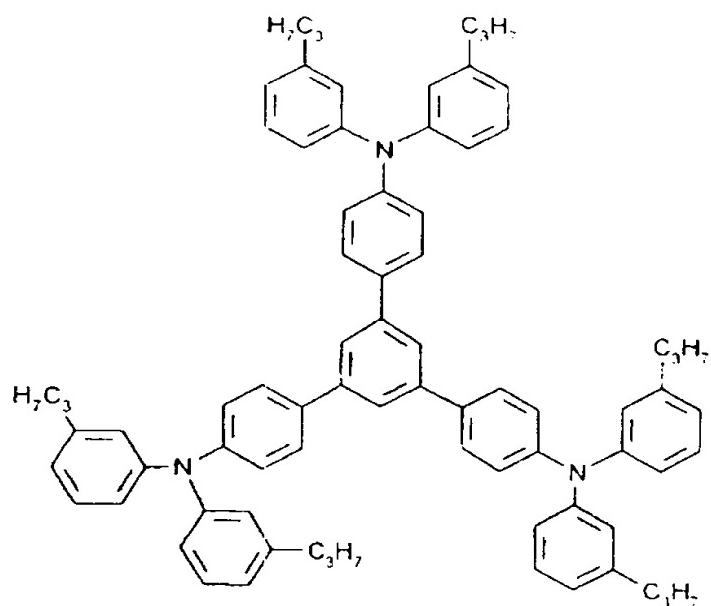
- 7 -



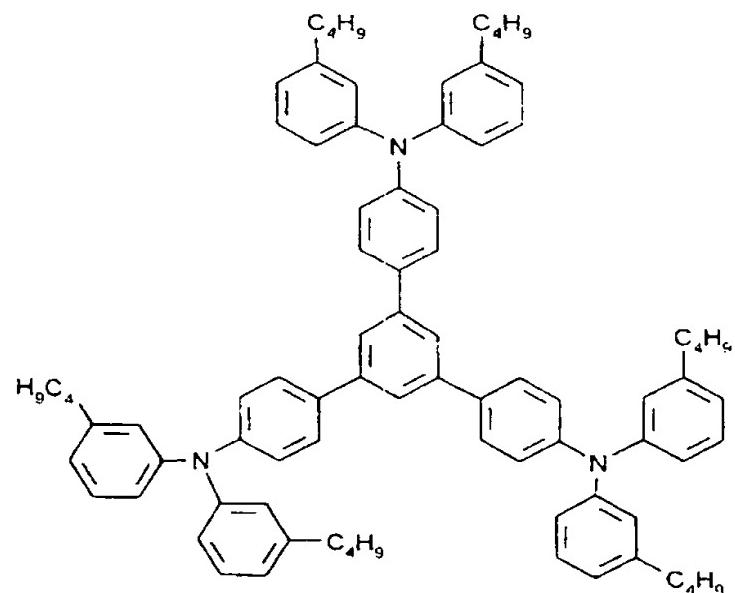
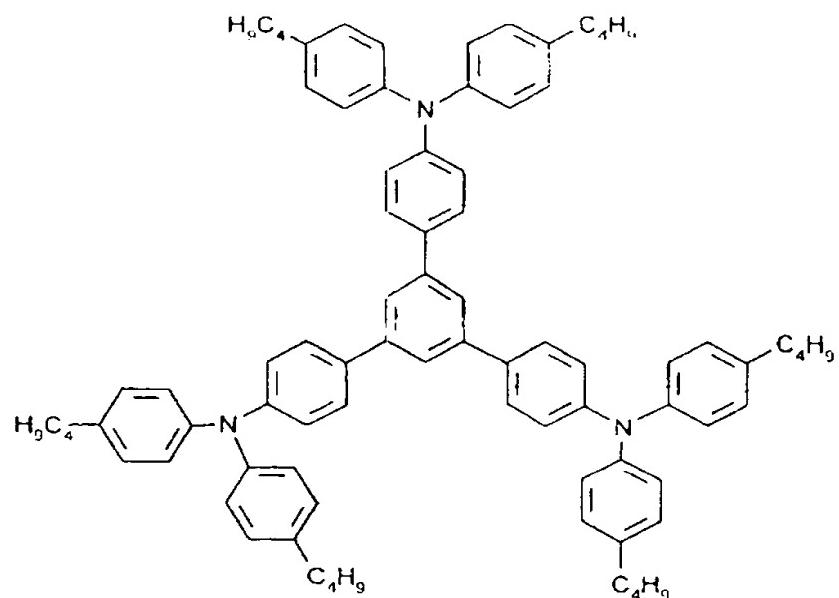
- 8 -



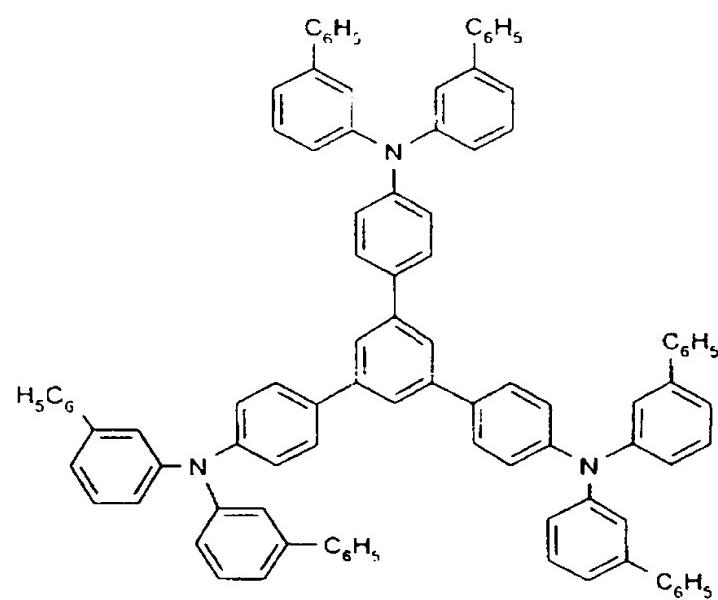
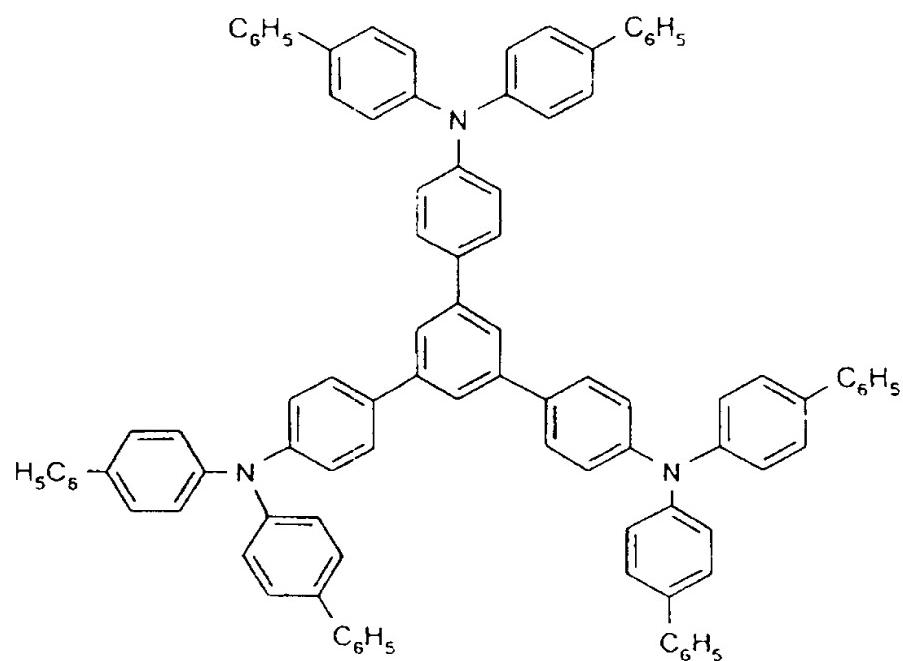
- 9 -



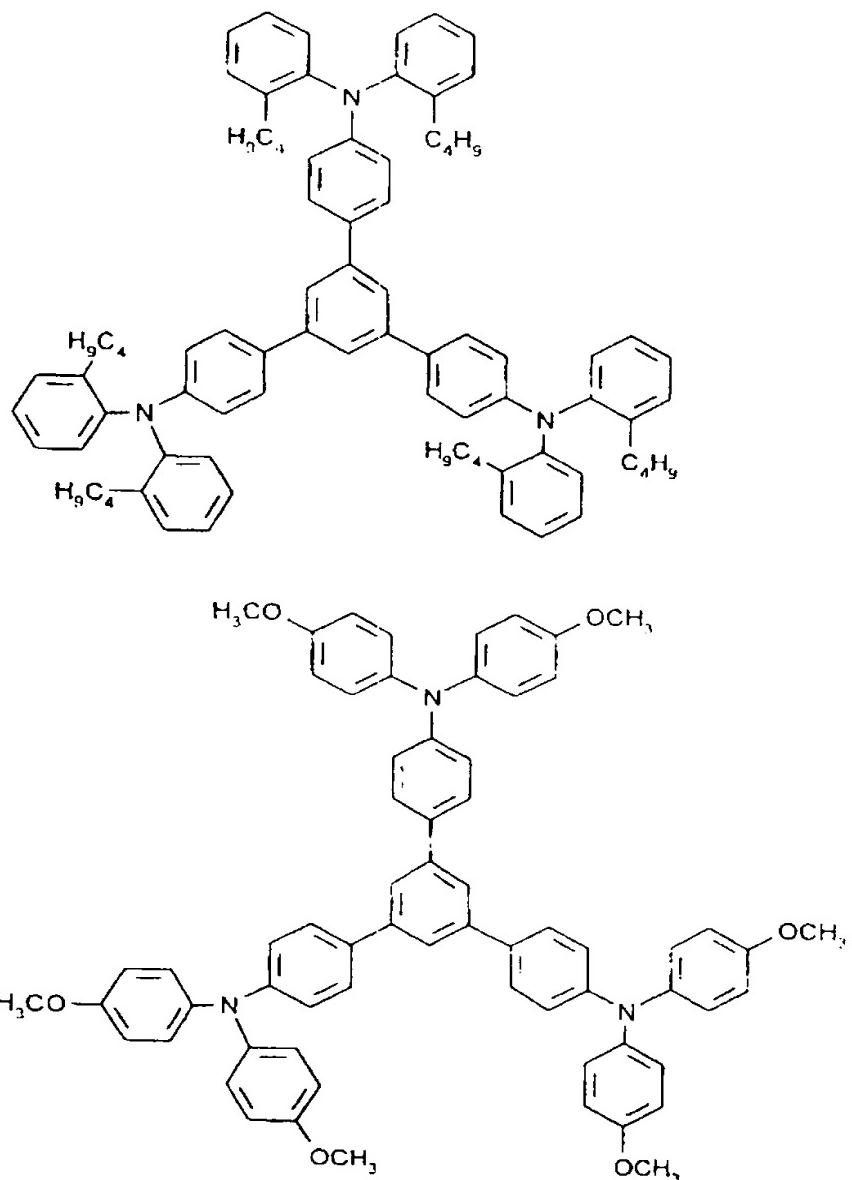
- 10 -



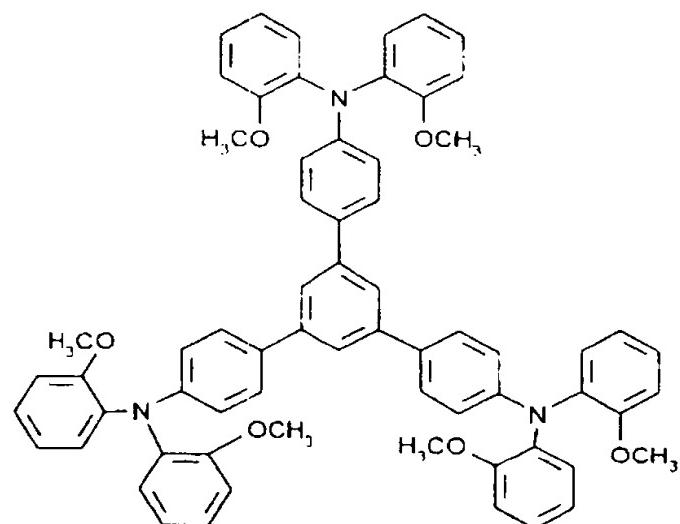
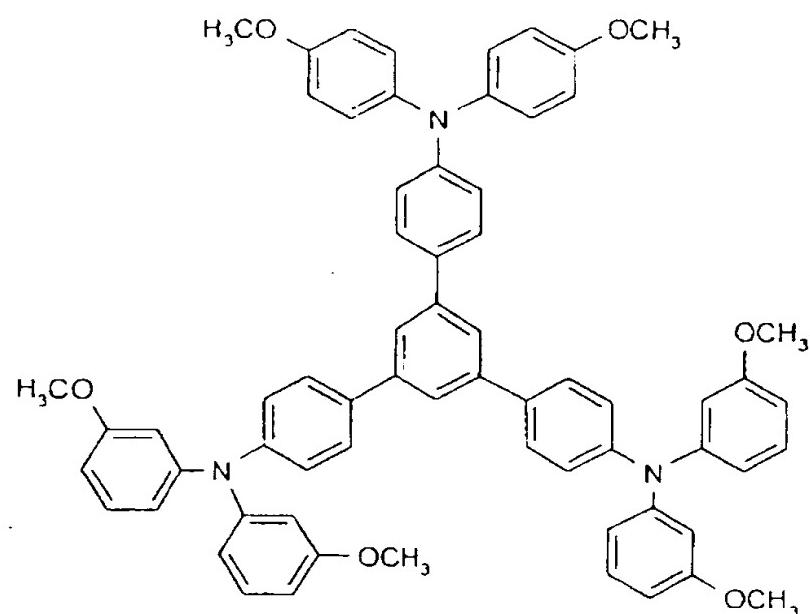
- 11 -



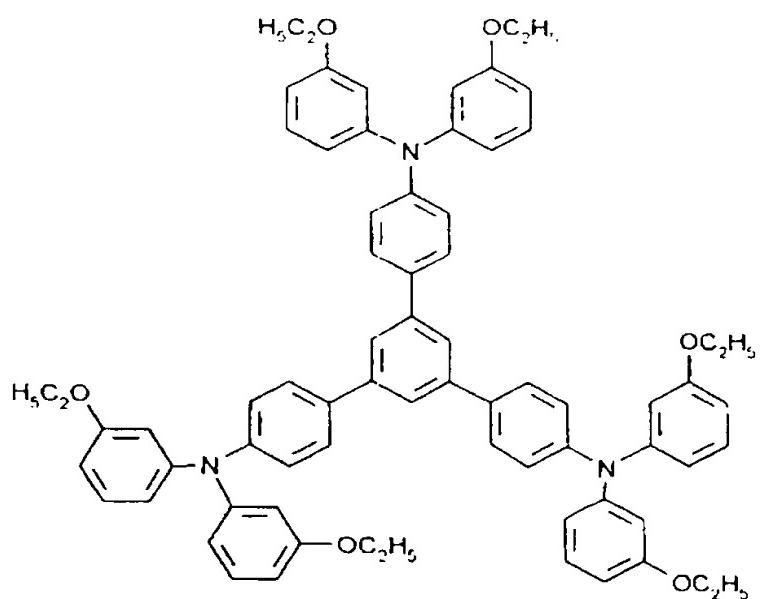
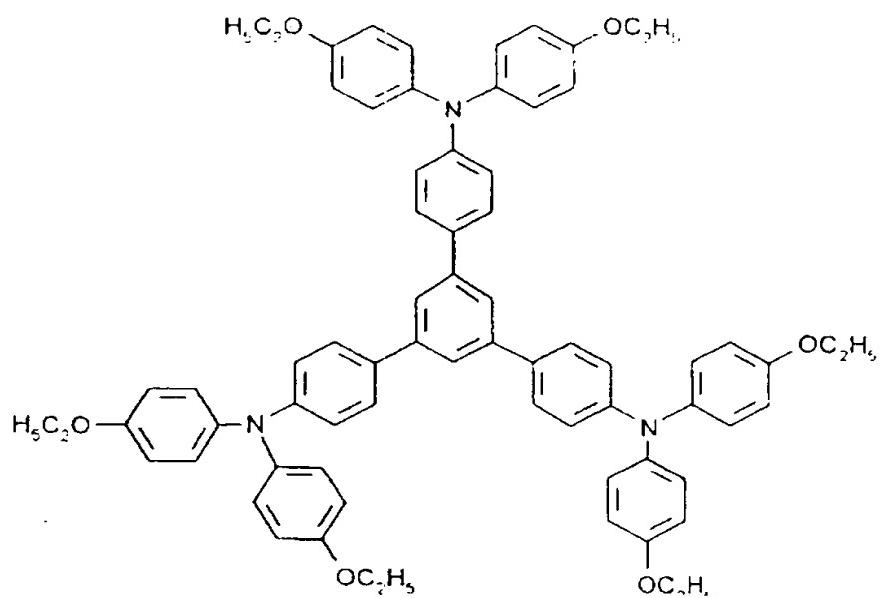
- 12 -



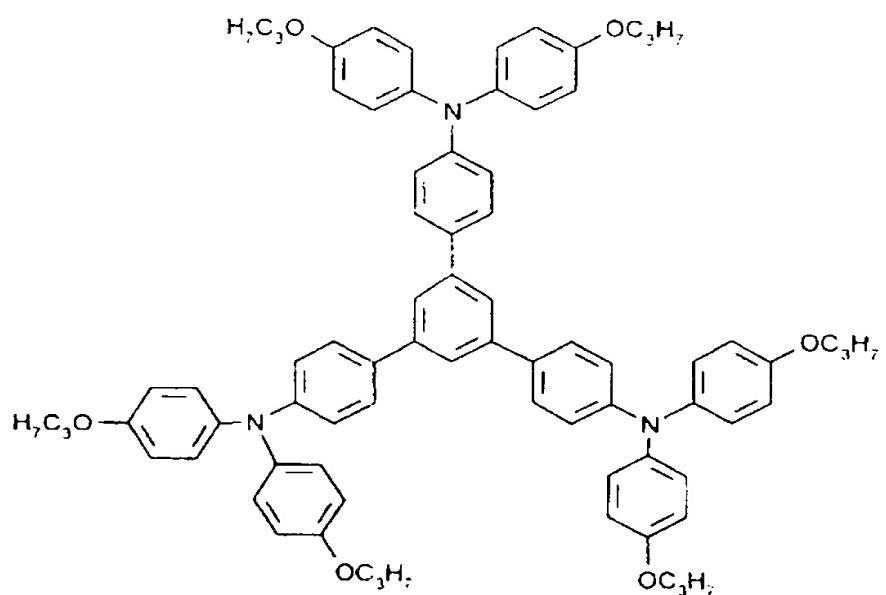
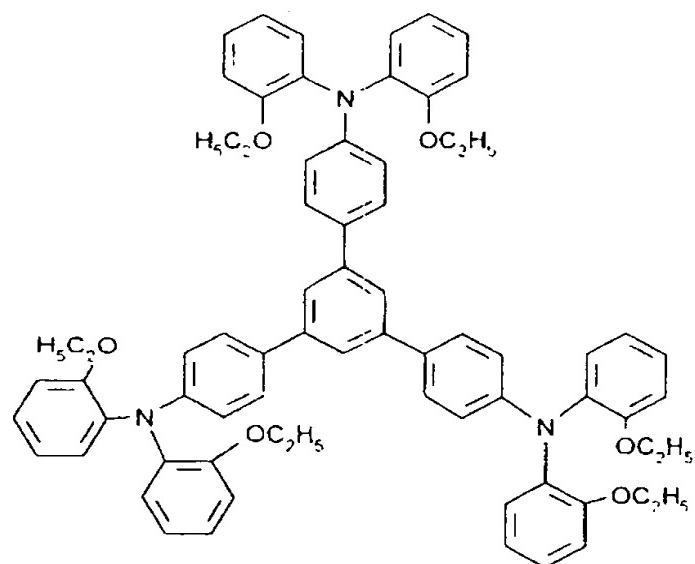
- 13 -



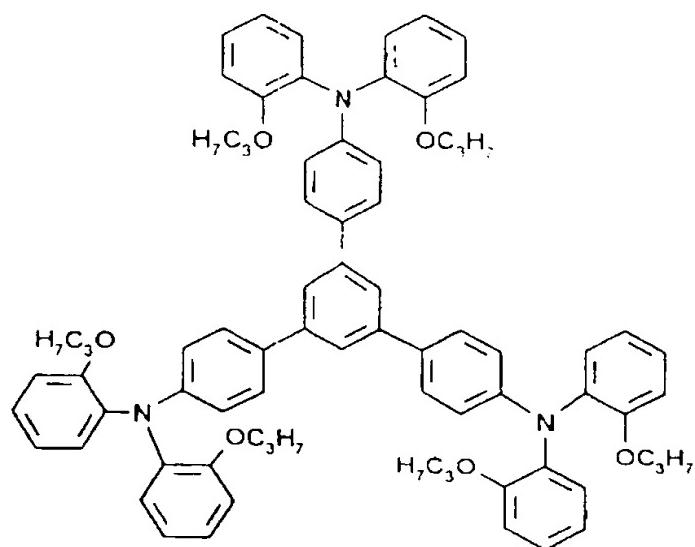
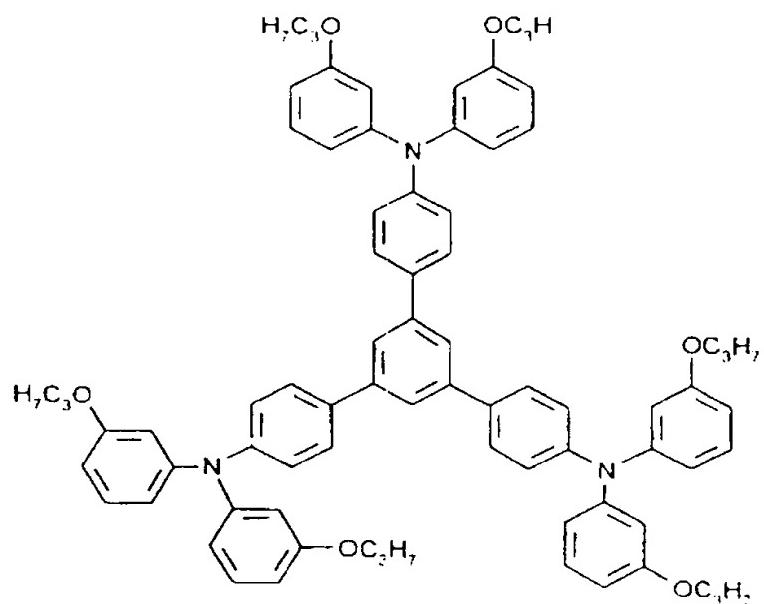
- 14 -



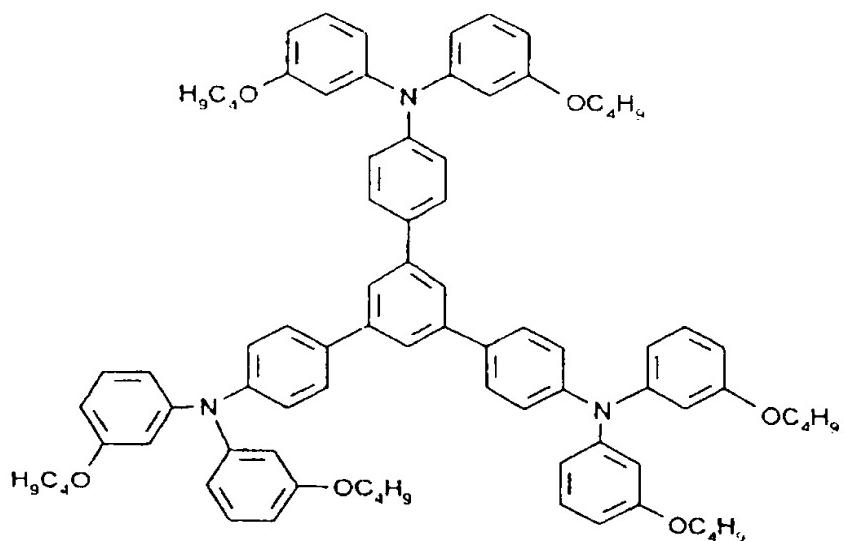
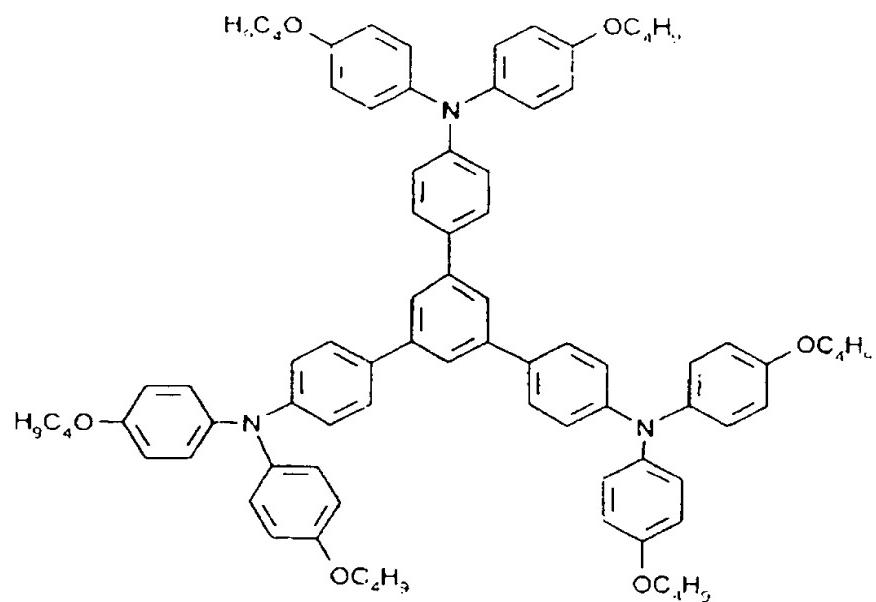
- 15 -



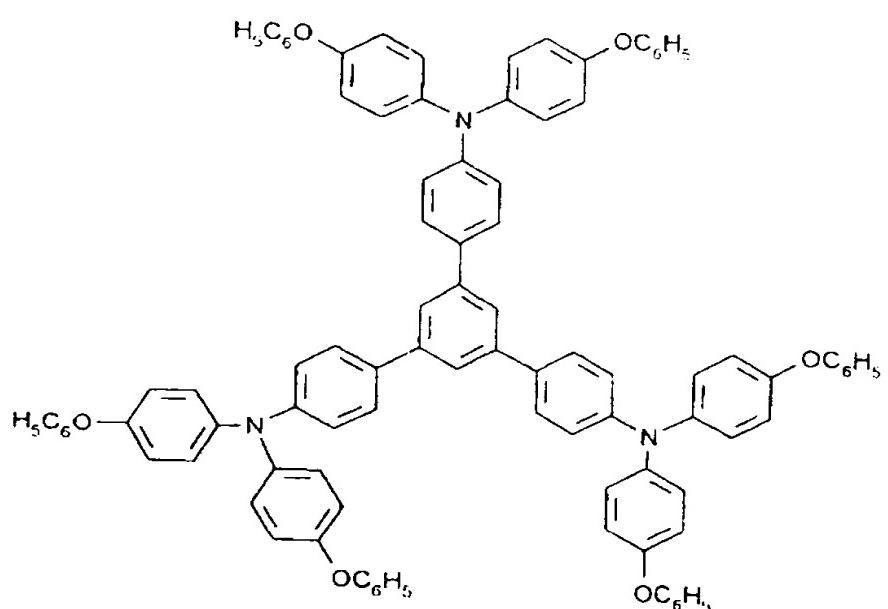
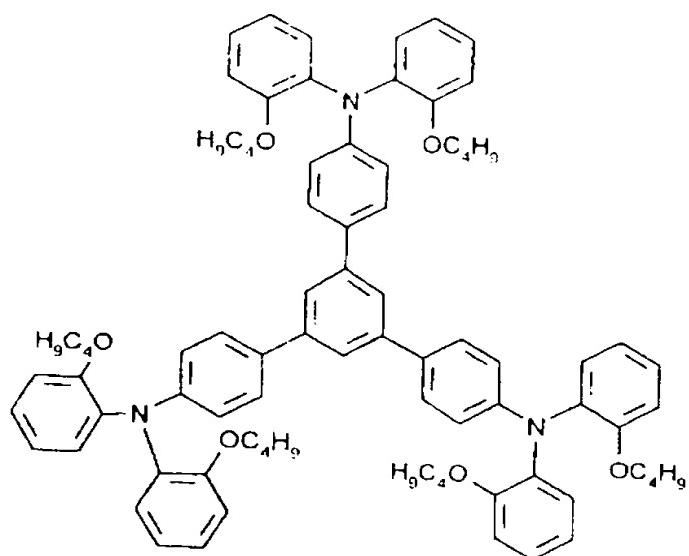
- 16 -



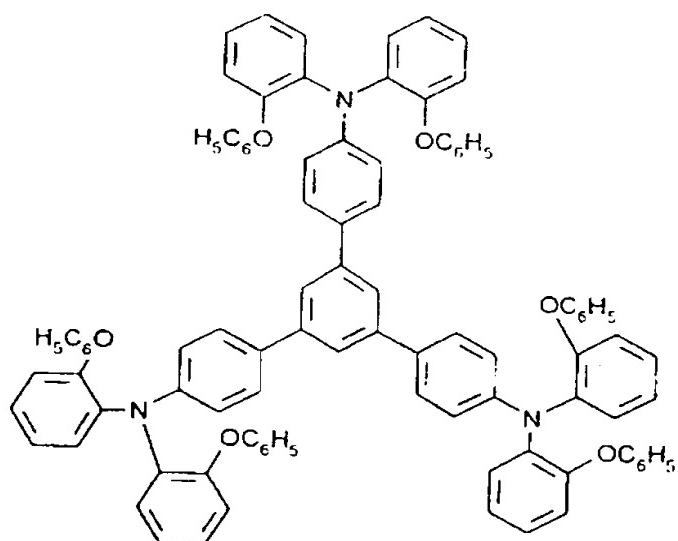
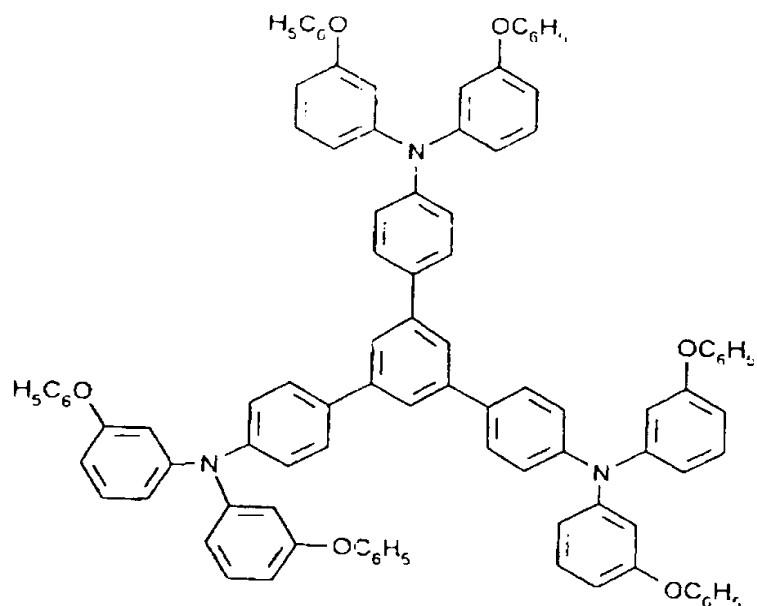
- 17 -



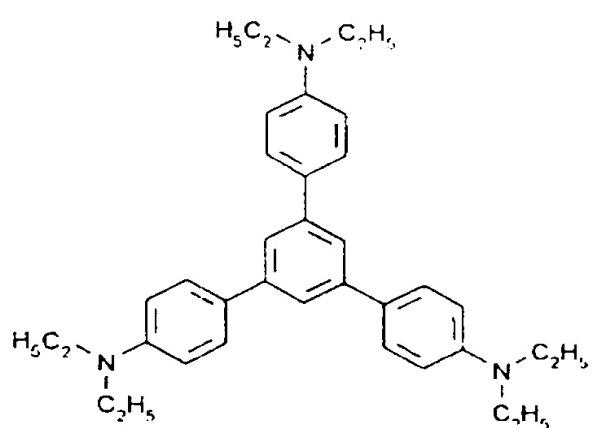
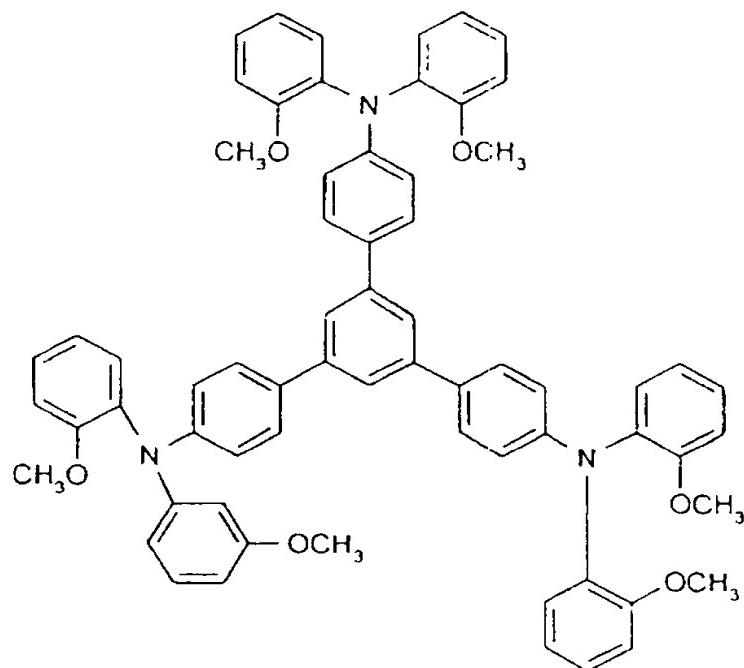
- 18 -



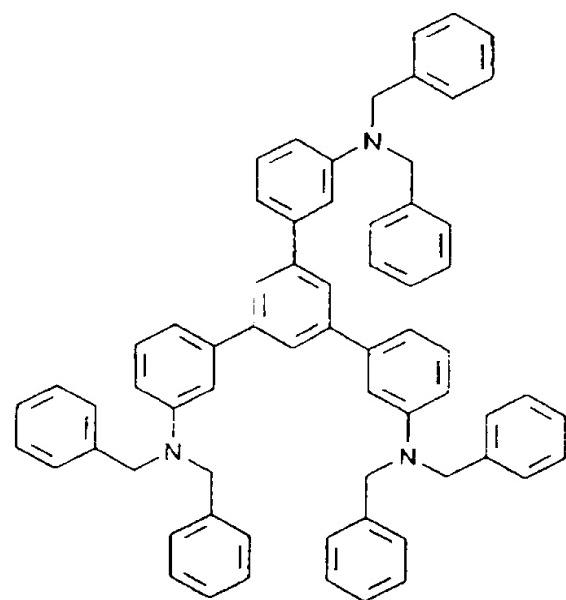
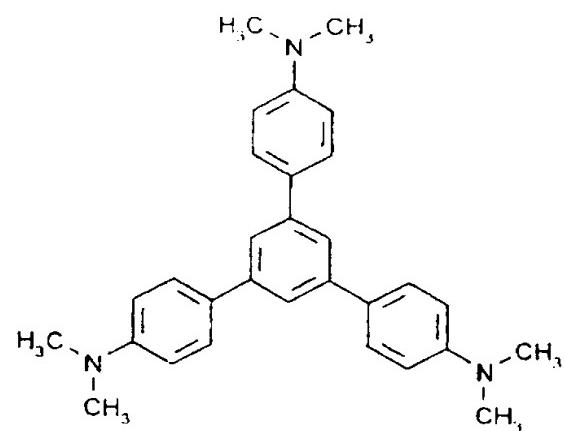
- 19 -



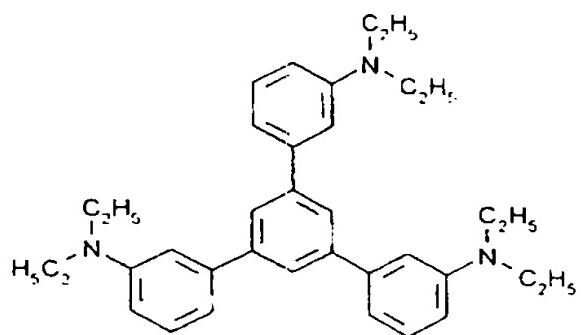
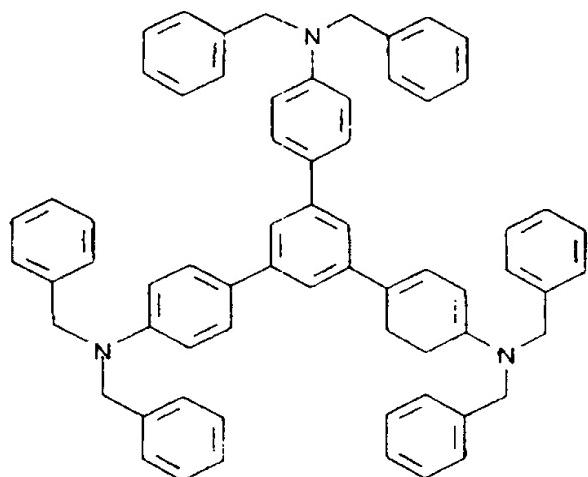
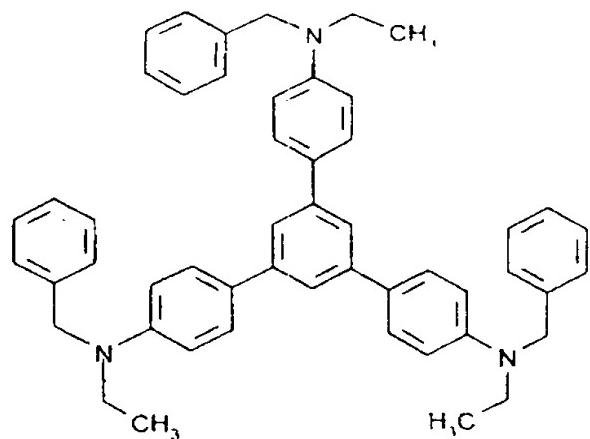
- 20 -



- 21 -



- 22 -



Neben der Komponente A können gegebenenfalls weitere Lochleiter, z.B. in Form einer Mischung mit der Komponente A, zum Aufbau des elektrolumineszierenden Elementes eingesetzt werden. Dabei kann es sich einerseits um eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), wobei auch Gemische von Isomeren umfaßt werden, andererseits auch um Mischungen von lochtransportierenden Verbindungen mit Verbindungen von A - mit der allgemeinen Formel (I) - mit verschiedener Struktur handeln.

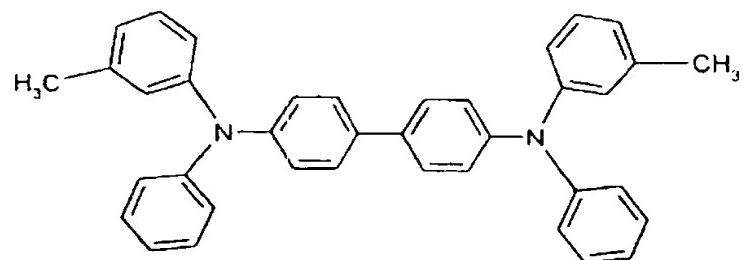
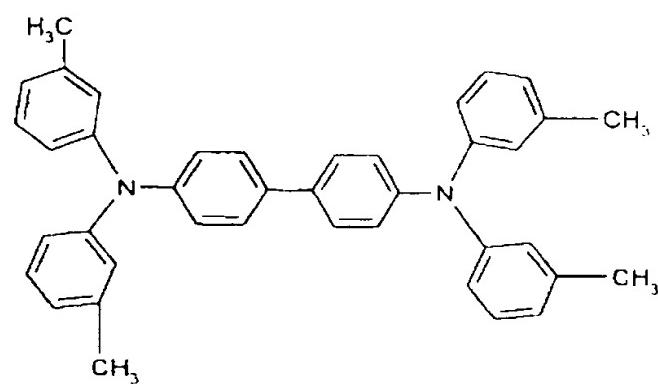
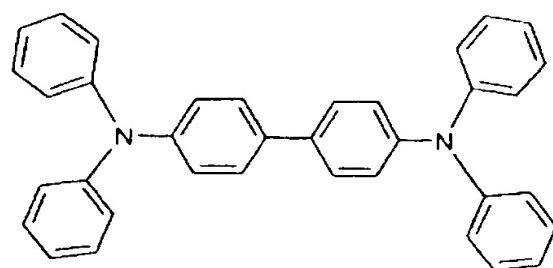
Eine Zusammenstellung möglicher lochinjizierender und lochleitender Materialien ist in EP-A 532 798 angegeben.

- 10 Im Falle von Mischungen der Komponente A) können die Verbindungen in einem beliebigen Verhältnis zwischen 0 und 100 Gew.-% (bezogen auf die Mischung A)) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden 1 bis 99 Gew.-% und 99 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 95 Gew.-% und 95 bis 5 Gew.-% eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden 15 30 bis 70 Gew.-% bzw. 70 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

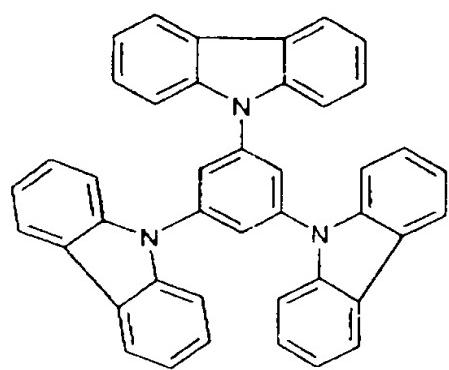
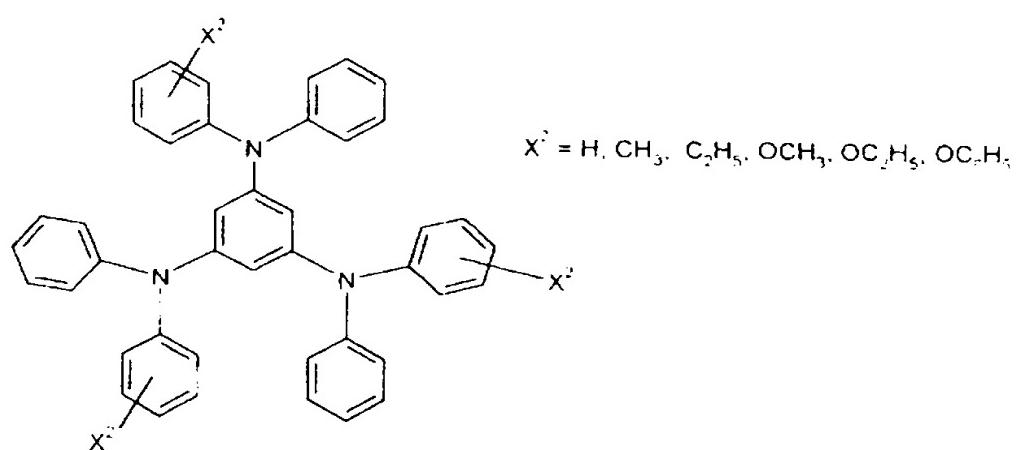
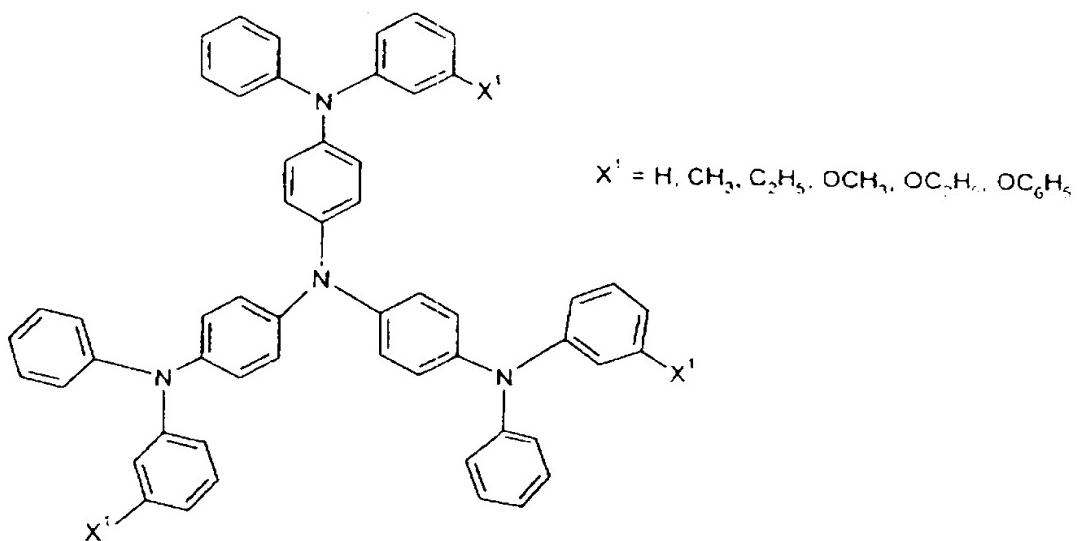
Beispielhaft seien genannt:

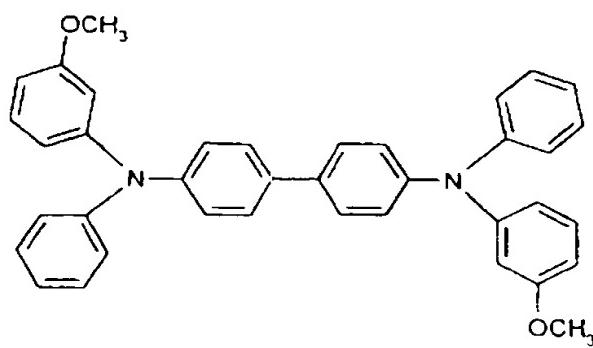
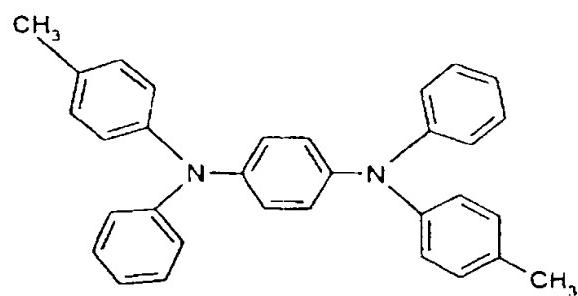
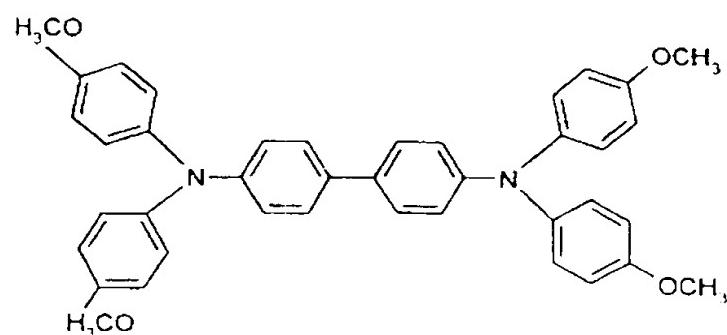
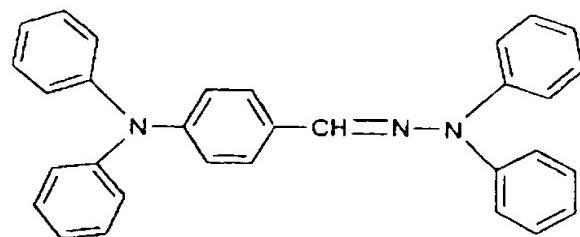
- 20 Anthracen-Verbindungen, z.B. 2,6,9,10-Tetraisopropoxyanthracen; Oxadiazol-Verbindungen, z.B. 2,5-Bis(4-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol, Triphenylamin-Verbindungen, z.B. N,N'-Diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-di-  
amin, aromatische tertiäre Amine, z.B. N-Phenylcarbazol, N-Isopropyl-carbazol und Verbindungen, die in lochtransportierenden Schichten einsetzbar sind, wie sie in der japanischen Patentanmeldung Offenlegungsnr. 62-264 692 beschrieben sind, ferner Pyrazolin-Verbindungen, z.B. 1-Phenyl-3-(p-diethylaminostyryl)-5-(p-diethylaminophenyl)-2-pyrazolin; Styryl-Verbindungen, z.B. 9-(p-Diethylaminostyryl)-anthrazen; Hydrazon-Verbindungen, z.B. Bis-(4-dimethylamino-2-methylphenyl)-phenyl-methan; Stilben-Verbindungen, z.B.  $\alpha$ -(4-Methoxyphenyl)-4-N,N-diphenylamino-(4'-methoxy)stilben, Enamin-Verbindungen, z.B. 1,1-(4,4'-diethoxyphenyl)-N,N-(4,4'-dimethoxyphenyl)enamin; Metall- oder Nichtmetall-Phthalocyanine und Porphyrin-Verbindungen.
- 25  
30 Bevorzugt sind Triphenylamin-Verbindungen und/oder aromatische tertiäre Amine, wobei die beispielhaft genannten Verbindungen besonders bevorzugt sind.

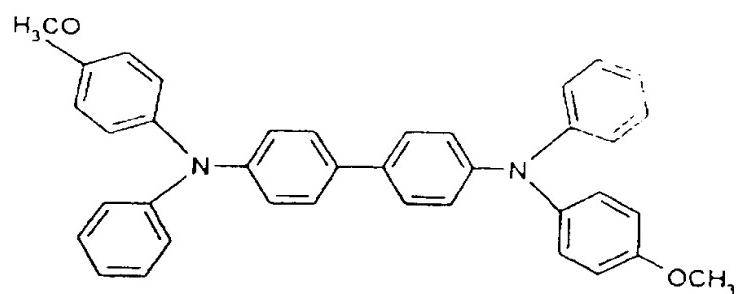
Materialien, die lochleitende Eigenschaften aufweisen und als Mischpartner zur Komponente A eingesetzt werden können, sind beispielsweise



- 25 -



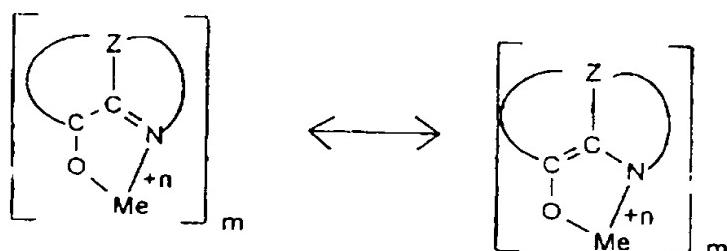




Diese und weitere Beispiele sind beschrieben in J. Phys. Chem. 1993, 97, 6240-6248 und Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 20, 2679-2681.

Der Binder C) steht für Polymere und/oder Copolymere wie z.B. Polycarbonate, Polyestercarbonate, Copolymere des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Polysulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren wie z.B. Poly(meth)acrylate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylcarbazol, Vinylacetat- und Vinylalkoholpolymere und -copolymere, Polyolefine, cyclische Olefincopolymere, Phenoxyharze usw. Es können auch Mischungen verschiedener Polymere eingesetzt werden. Die polymeren Binder C) weisen Molekulargewichte von 10 000 bis 2 000 00 g/mol auf, sind löslich und filmbildend und sind im sichtbaren Spektralbereich transparent. Sie sind z.B. beschrieben in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Ed. bei A. Wiley-Interscience publication. Sie werden üblicherweise in einer Menge bis zu 95, vorzugsweise bis zu 80 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus A) und B), eingesetzt

Die Komponente B) steht für eine Verbindung der allgemeinen Formel (II)



worin

Me für ein Metall steht,

m eine Zahl von 1 bis 3 ist und

Z. unabhängig in beiden Formen für Atome steht, die einen Kern vervollständigen, der wenigstens aus 2 kondensierten Ringen besteht

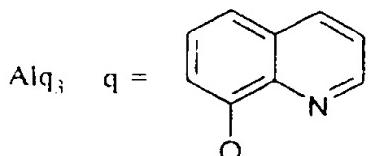
Generell können ein-, zwei- oder dreiwertige Metalle benutzt werden, von denen bekannt ist, daß sie Chelate bilden

5 Das Metall kann ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall sein, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Bor oder Aluminium

10 Z vervollständigt ein heterocyclisches Molekülteil, das wenigstens aus zwei kondensierten Ringen besteht, von denen einer ein Azol- oder Azinring ist, wobei weitere zusätzliche aliphatische oder aromatische Ringe an die beiden annelizierten Ringe angebunden sein können.

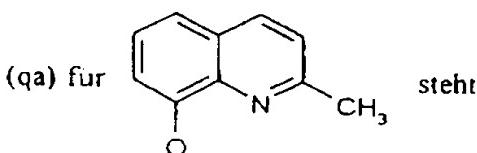
Geignete Beispiele für die Komponente B) sind die Oxin-Komplexe (8-Hydroxy-chinolin-Komplexe) von  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  oder Aluminiumtris(5-methyloxin)<sub>q</sub> und Galliumtris(5-chloro-chinolin). Auch Komplexe mit Seltenenerd-Metallen sind einsetzbar.

15 Beispiele für Komponente B sind



$\text{Inq}_3$ ,  $\text{Gaq}_3$ ,  $\text{Znq}_2$ ,  $\text{Beq}_2$ ,  $\text{Mgq}_2$ ,

oder  $\text{Al}(\text{qa})_3$ ,  $\text{Ga}(\text{qa})_3$ ,  $\text{In}(\text{qa})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{qa})_2$ ,  $\text{Be}(\text{qa})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{qa})_2$  wobei



20 Es können eine oder mehrere Verbindungen der Komponente B) eingesetzt werden.

Die Verbindungen bzw. die Oxin-Komplexe gemäß Komponente B sind allgemein

bekannt und lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. US 4 769 292).

Die erfindungsgemäßen elektrolumineszierenden Anordnungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine lichtemittierende Schicht aufweisen, die eine Mischung der Komponenten A) und B) in gegebenenfalls einem transparenten Binder C) enthält. Dabei ist das Gewichtsverhältnis von A) und B) untereinander variabel einstellbar.

Der Gewichtsanteil der Summe der Gewichtsanteile von A) und B) im polymeren Binder liegt im Bereich von 0,2 bis 98 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%

Das Gewichtsverhältnis A:B der Bestandteile A und B liegt zwischen 0,05 und 20, bevorzugt 0,2 und 10 und besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 8, insbesondere 0,3 bis 7. Die Komponenten A) und B) können entweder aus einem Bestandteil oder einem Gemisch von Bestandteilen beliebiger Zusammensetzung bestehen.

Zur Herstellung der Schicht werden die Komponenten A), B) und gegebenenfalls C) in einem geeigneten Lösemittel gelöst und durch Gießen, Rakeln oder spincoating auf eine geeignete Unterlage aufgebracht. Dabei kann es sich z.B. um Glas oder ein Kunststoffmaterial handeln, das mit einer transparenten Elektrode versehen ist. Als Kunststoffmaterial kann z.B. eine Folie aus Polycarbonat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylenphthalat, Polysulfon oder Polyimid eingesetzt werden.

Als transparente Elektroden sind geeignet

- a) Metalloxide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), Zinkoxid, dotiertes Zinnoxid, dotiertes Zinkoxid, etc.,
- b) semi-transparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu etc.,
- c) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc

Die Metallocid- und die semitransparenten Metallfilmetelektroden werden durch

Techniken wie Aufdampfen, Aufputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht. Die leitfähigen Polymerfilme werden durch Techniken wie Spincoaten, Casting, Rakeln etc aus der Lösung aufgebracht.

5 Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 3 nm bis etwa mehrere  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 nm bis 500 nm.

Die elektrolumineszierende Schicht wird direkt auf die transparente Elektrode oder auf eine gegebenenfalls vorhandene ladungstransportierende Schicht als dünner Film aufgebracht. Die Dicke des Films beträgt 10 bis 500 nm, vorzugsweise 20 bis 400 nm, besonders bevorzugt 50 bis 250 nm.

10 Auf die elektrolumineszierende Schicht kann eine weitere ladungstransportierende Schicht eingefügt werden, bevor eine Gegenelektrode aufgebracht wird.

15 Eine Zusammenstellung von geeigneten ladungstransportierenden Zwischenschichten, bei denen es sich um loch- und/oder elektronenleitenden Materialien handeln kann, die in polymerer oder niedermolekularer Form gegebenenfalls als Blend vorliegen können, ist in EP-A 532 798 aufgeführt. Besonders geeignet sind speziell substituierte Polythiophene, die über lochinjizierende Eigenschaften verfügen. Sie sind beispielsweise in EP-A 686 662 beschrieben.

20 Der Gehalt an niedermolekularem Lochleiter in einem polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 97 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 85 Gew.-%. Die lochinjizierenden bzw. lochleitenden Zonen können mit verschiedenen Methoden deponiert werden.

25 Filmbildende Lochleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch die lochinjizierende bzw. lochleitende Zone Anteile einer elektrolumineszierenden Substanz enthalten.

Blends, die ausschließlich aus niedermolekularen Verbindungen bestehen, können aufgedampft werden; losliche und filmbildende Blends, die neben niedermolekularen Verbindungen auch einen Binder C) enthalten können (nicht notwendigerweise), können aus einer Lösung z.B. mittels Spin-Loating, Gießen, Rakeln deponiert werden.

Es ist auch möglich, emittierende und/oder elektronenleitende Substanzen in einer separaten Schicht auf die lochleitende Schicht mit der Komponente A aufzubringen. Dabei kann eine emittierende Substanz auch der die Verbindung A enthaltenden Schicht zudotiert ("Dopant") und zusätzlich eine elektronenleitende Substanz aufgebracht werden. Eine elektrolumineszierende Substanz kann auch der elektroneninjizierenden bzw. elektronenleitenden Schicht zugesetzt werden

Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern im polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 95 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 85 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.

Die Gegenelektrode besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann. Vorzugsweise eignen sich Metalle, z.B. Al, Au, Ag, Mg, In, etc oder Legierungen und Oxide dieser, die durch Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung aufgebracht werden können.

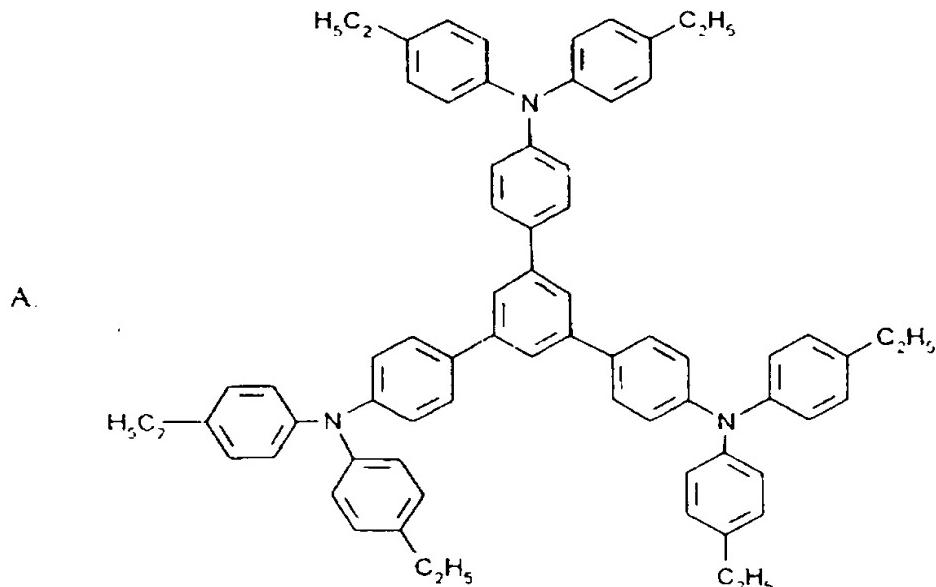
15 Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z.B. Metalldrahte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht

Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich von 0,1 bis 100 Volt Licht der Wellenlänge von 200 bis 2000 nm. Sie zeigen im Bereich von 200 bis 2000 nm Photolumineszenz

20 Die erfindungsgemäßen Anordnungen sind zur Herstellung von Einheiten zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung geeignet

Beispiel 1

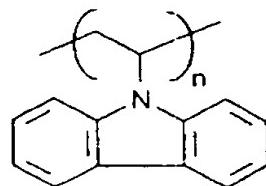
Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems aus



5

8-Hydroxychinolin Aluminiumsalz (Aluminumoxinat)

C: Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)



Eine 1 %ige Lösung besteht aus 1 Gewichtsteil A, 1 Gewichtsteil B und 4

Gewichtsteilen C in Dichlorethan wird mit einem handelsüblichen Spincoater mit einer Umdrehungszahl von 400/min auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Baltracon 255 der Firma Balzers) verteilt

Die Schichtdicke beträgt 100 nm.

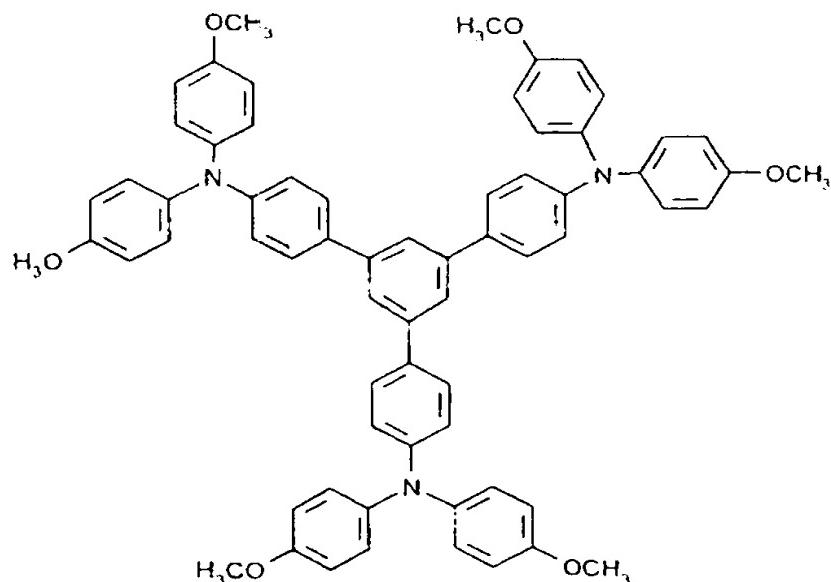
- 5     Als Gegenelektrode wie Mg/Ag im Verhältnis 10:1 durch thermische Codeposition aufgebracht.

Nach Kontaktierung und Anlegen eines elektrischen Feldes zeigt die Anordnung ab etwa 7 V visuell erkennbare Elektrolumineszenz im grünen Spektralbereich.  
 10     Die Helligkeit beträgt 355 cd/m<sup>2</sup> bei einem Strom von 19 mA/cm<sup>2</sup> und einer Spannung von 16 V

### Beispiel 2

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems, bestehend aus

- A)     1 Gewichtsteil der folgenden Verbindung:



- 15     B)     1 Gewichtsteile Alq<sub>3</sub>

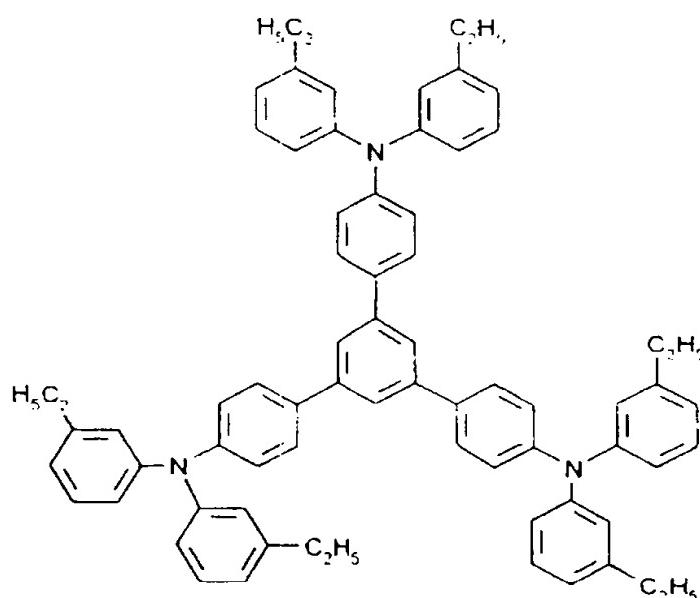
- C) 4 Gewichtsteile Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)

Schichtherstellung sowie Kontaktierung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Helligkeit beträgt bei einer angelegten Spannung von 16 V und einem Strom von 5 22,6 mA/cm<sup>2</sup> 455 cd/m<sup>2</sup>

### Beispiel 3

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems, bestehend aus

- A) 1 Gewichtsteil der folgenden Verbindung:



- 10 B) 1 Gewichtsteil Alq<sub>3</sub>

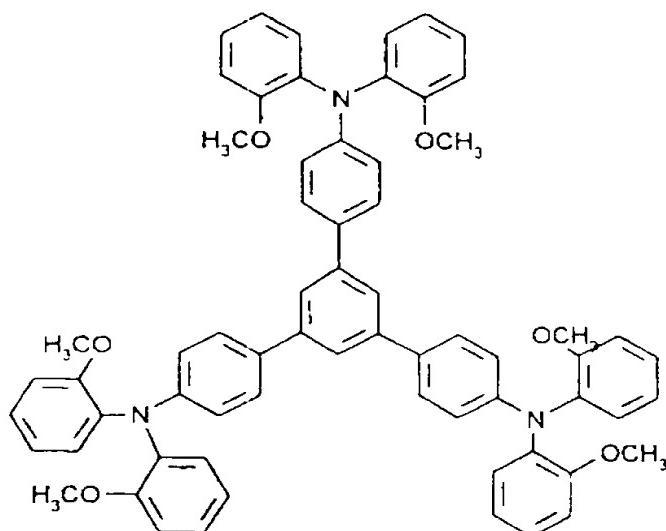
- C) 4 Gewichtsteile Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland)

Schichtherstellung und Kontaktierung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Helligkeit beträgt bei einer angelegten Spannung von 20 V und einem Strom von 15 18,7 mA/cm<sup>2</sup> 310 cd/m<sup>2</sup>

**Beispiel 4**

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis eines Blendsystems, bestehend aus

- A) 1 Gewichtsteil der folgenden Verbindung:



- 5      B) 1 Gewichtsteil Alq<sub>3</sub>
- C) 4 Gewichtsteile Polyvinylcarbazol (Luvican EP, BASF AG, Ludwigshafen,  
Deutschland)

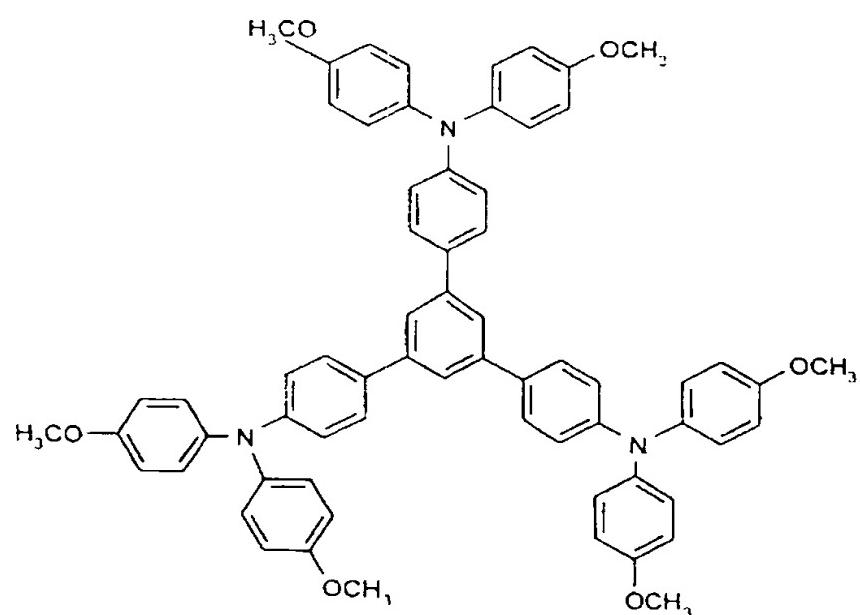
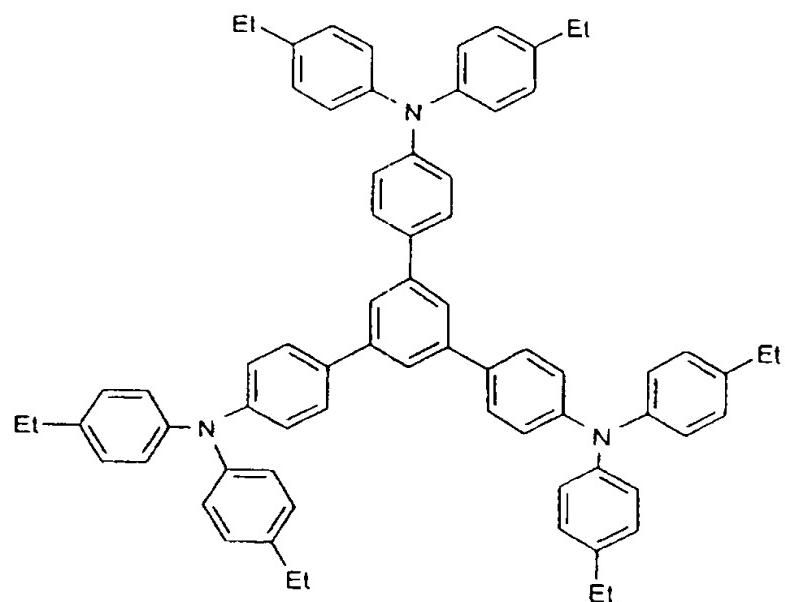
Schichtherstellung und Kontaktierung erfolgt wie in Beispiel 1. Die Helligkeit  
beträgt bei einer angelegten Spannung von 15 V und einem Strom von  
10      17,6 mA/cm<sup>2</sup> 250 cd/m<sup>2</sup>.

**Beispiel 5**

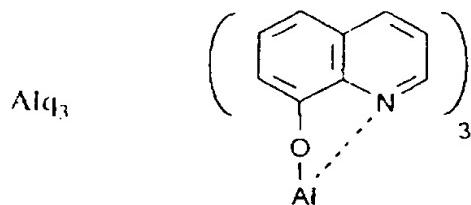
Elektrolumineszierende Anordnung mit einer lochleitenden Schicht auf der Basis

- A) einer Mischung der Lochleiter (1:1 Gew.-Verhältnis)

- 36 -



B) einer elektronenleitenden bzw. emittierenden Schicht auf der Basis



8-Hydroxychinolin Aluminiumsalz (Aluminiumoxinat)

und

S C) Polystyrol (Aldrich, 89555 Steinheim, Deutschland, Artikelnummer: 18, 242-7)

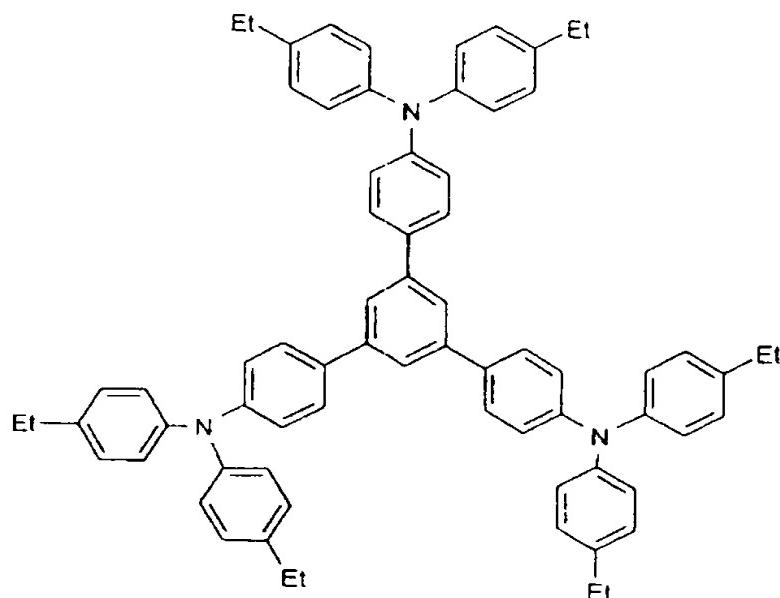
Eine 1 %ige Lösung, bestehend aus 1 Gew.-Teil A, 1 Gew.-Teil B und 1 Gew.-Teil C in Dichlorethan wird mit einem handelsüblichen Spincoater mit einer Umdrehungszahl von 800 U/min auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Baltracon 255 der Firma Balzers) verteilt. Auf diese leitende Schicht wird eine elektronenleitende bzw. emittierende Schicht, bestehend aus  $\text{Alq}_3$ , bei  $10^{-6}$  mbar aufgedampft. Die Schichtdicke beträgt ca. 60 nm.

Als Gegenelektrode wird eine MgAg-Legierung im Verhältnis 10:1 durch thermische Kodeposition aufgebracht. Das System emittiert grunes Licht. Bei einer Spannung ab 3 V emittiert die Diode grünes Licht.

#### Beispiel 6

Elektrolumineszierende Anordnung auf Basis der Komponente A.

- 38 -



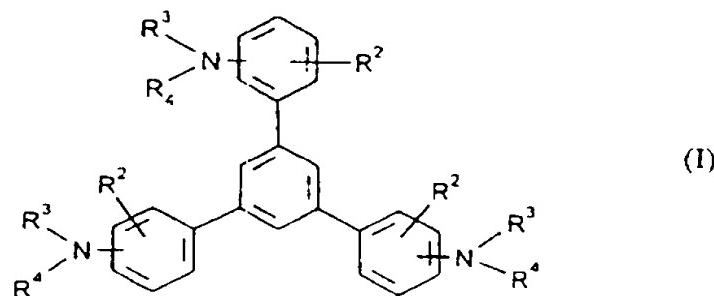
Eine 1,5 %ige Lösung aus A) in Chloroform wird mit einem handelsüblichen Spincoater bei der Umdrehungszahl von 1000/min auf eine mit ITO beschichtete Glasplatte (Baltracon 255 der Firma Balzers) verteilt. Die Schicht beträgt 120 nm.

5 Als Gegenelektrode wird Al durch thermische Verdampfung aufgebracht

Nach Kontaktierung und Anlegen einer elektrischen Spannung läßt sich ab 8 V mit einer Si-Photodiode Elektrolumineszenz nachweisen. Bei einer Spannung von 20 V fließt ein Strom von 25 mA/cm<sup>2</sup> und die Leuchtdichte beträgt 2 cd/m<sup>2</sup>. Die Farbe der Elektrolumineszenz ist blau.

Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnungen, aufgebaut aus einem Substrat, einer Anode, einem elektrolumineszierenden Element und einer Kathode, wobei wenigstens eine der beiden Elektroden im sichtbaren Spektralbereich transparent ist und das elektrolumineszierende Element der Reihe nach enthalten kann: eine lochinjizierende Zone, lochtransportierende Zone, elektrolumineszierende Zone, elektronentransportierende Zone und/oder eine elektroneninjizierende Zone, dadurch gekennzeichnet, daß die lochinjizierende und / oder lochtransportierende Zone eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung A oder eine Mischung davon ist und das elektrolumineszierende Element gegebenenfalls eine weitere funktionalisierte Verbindung aus der Gruppe der lochtransportierenden Materialien, ein lumineszierendes Material B und gegebenenfalls Elektronentransportmaterialien enthält, wobei die lochinjizierende und lochtransportierende Zone neben der Komponente A eine oder mehrere weitere lochtransportierende Verbindungen enthalten kann, wobei mindestens eine Zone vorhanden ist, einzelne Zonen weggelassen werden können und die vorhandene(n) Zone(n) mehrere Aufgaben übernehmen kann.
2. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrolumineszierende Element einen transparenten polymeren Binder C) enthält.
3. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, wobei die Verbindung A) eine aromatische tertiäre Aminoverbindung der allgemeinen Formel (I) ist



in welcher

- 40 -

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen steht,

R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, Alkoxy carbonyl-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, jeweils gegebenenfalls substituiertes Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen,  
5

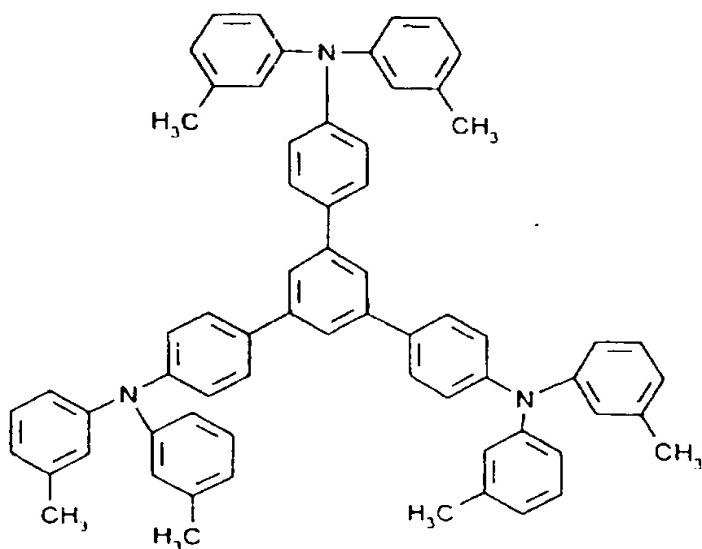
oder eine Mischung von Verbindungen der Formel (I) mit Iochtransportierenden Verbindungen, die von der Formel (I) verschiedene Struktur haben.

4. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei in Formel (I)

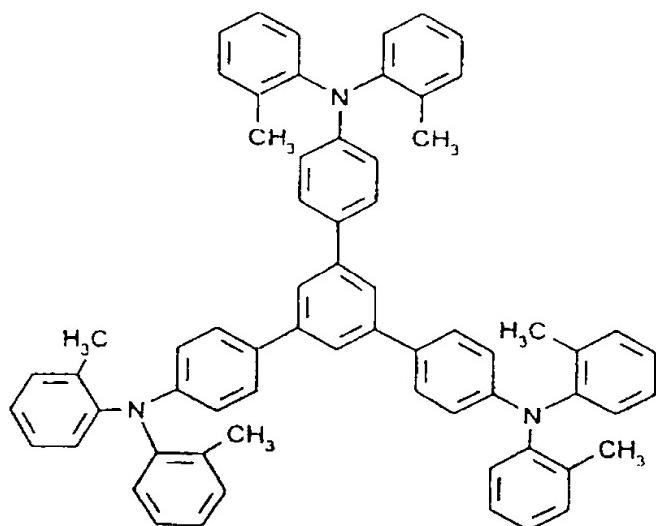
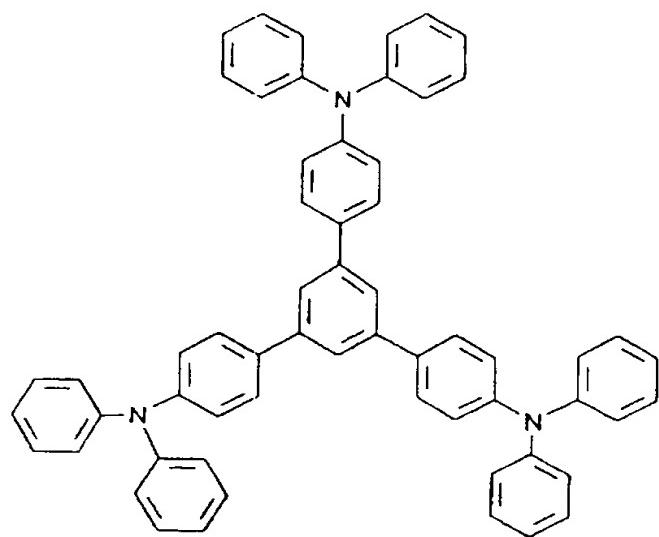
10 R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy carbonyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und-/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl stehen

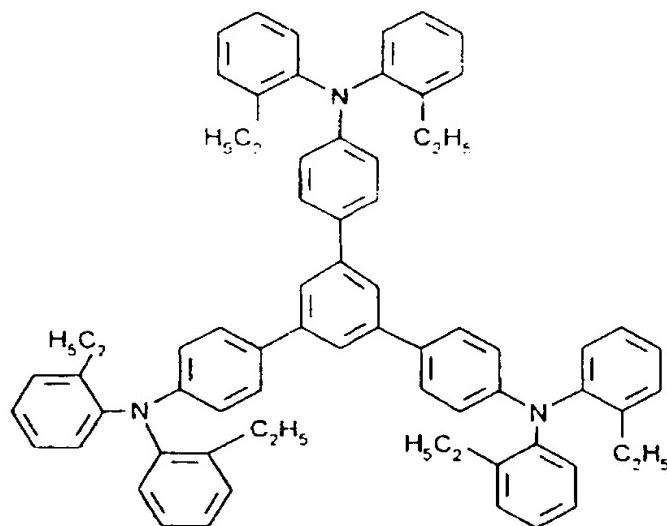
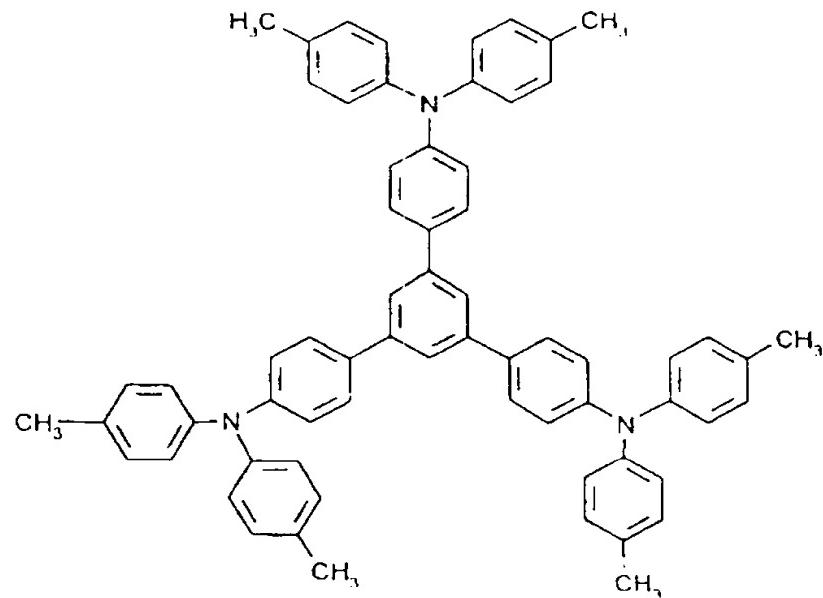
15 5 Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, worin das tertiare Amin A) ausgewählt ist aus den folgenden Verbindungen.



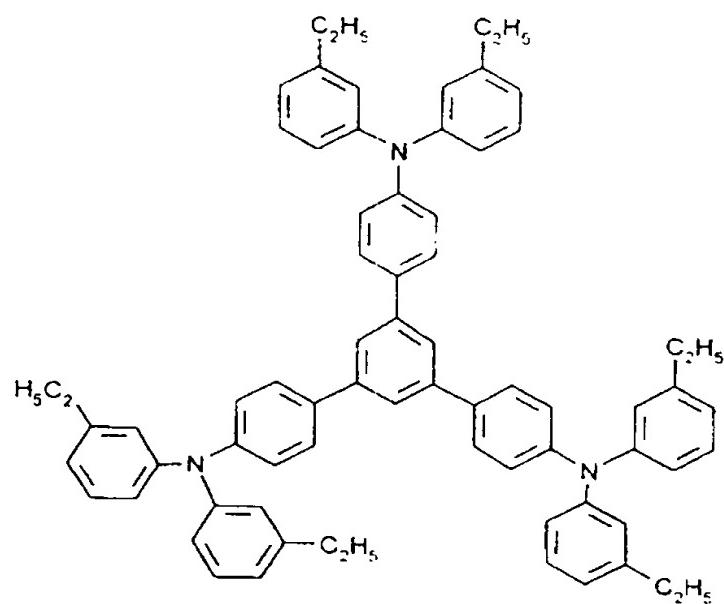
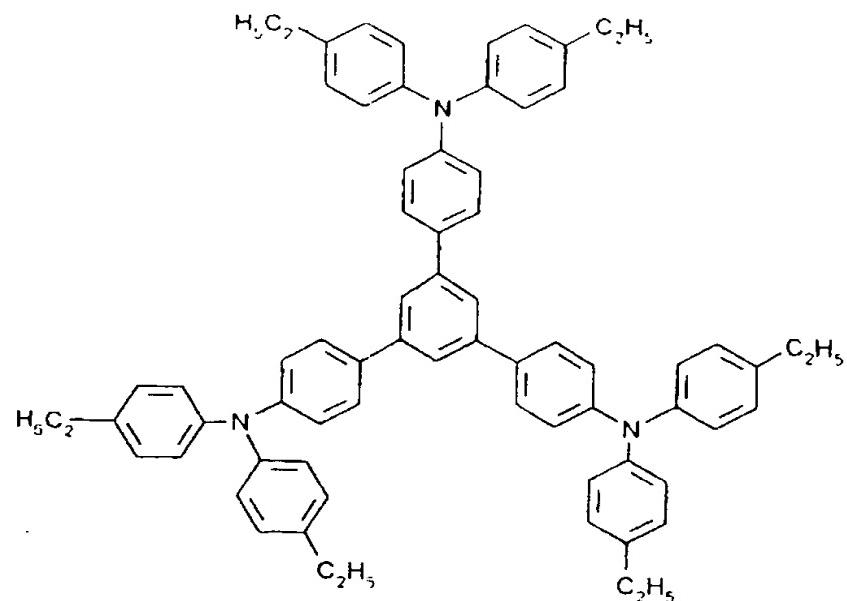
- 41 -



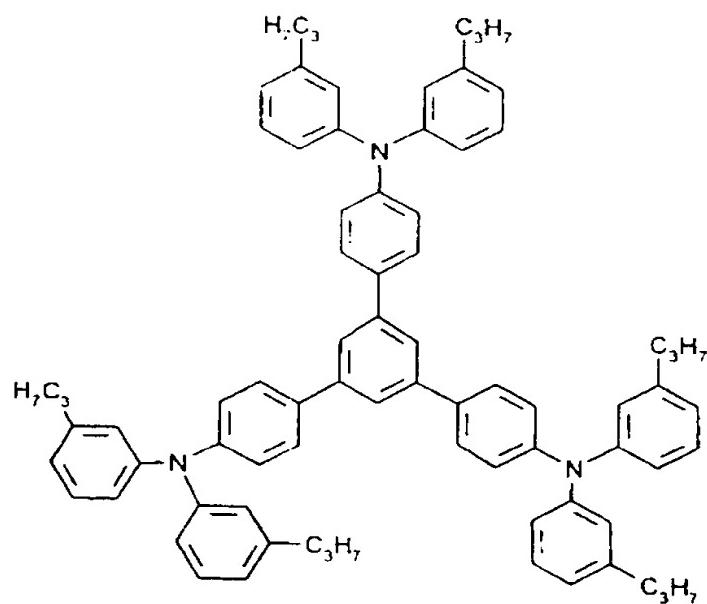
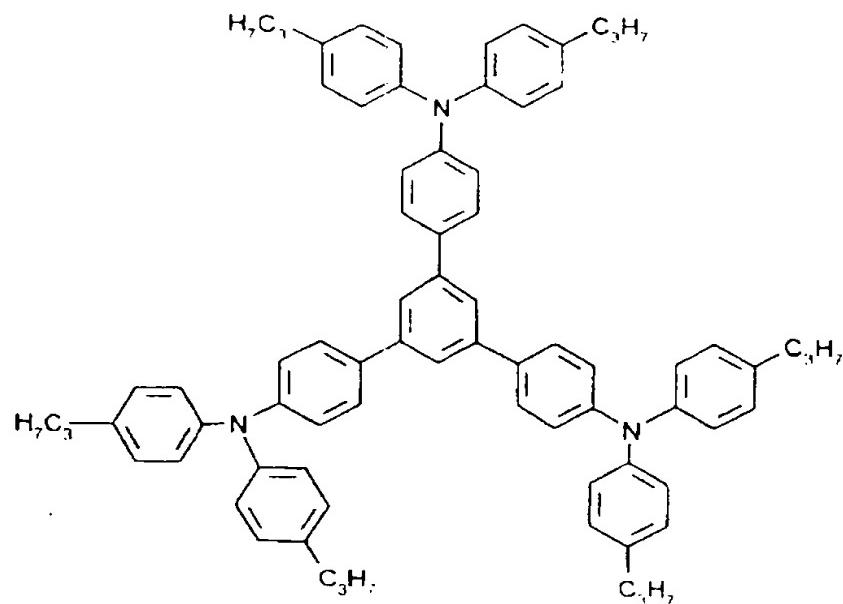
- 42 -



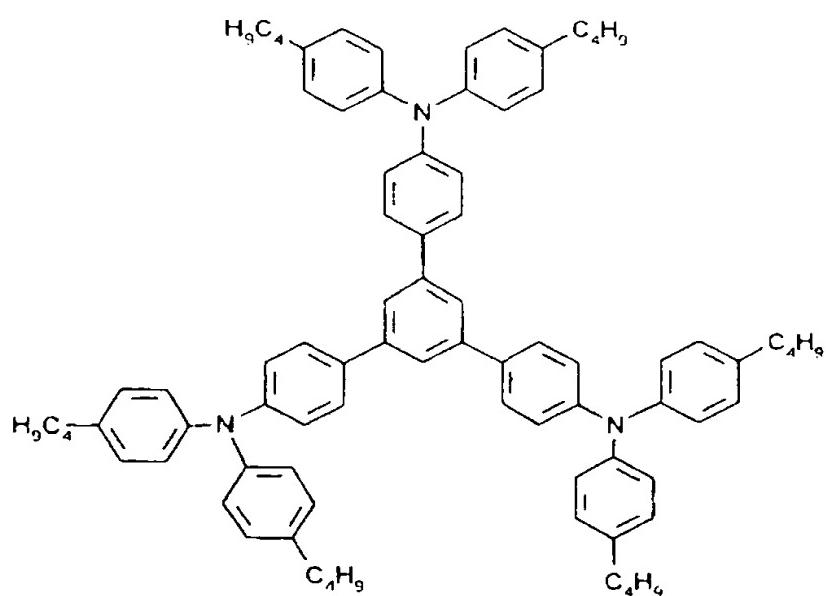
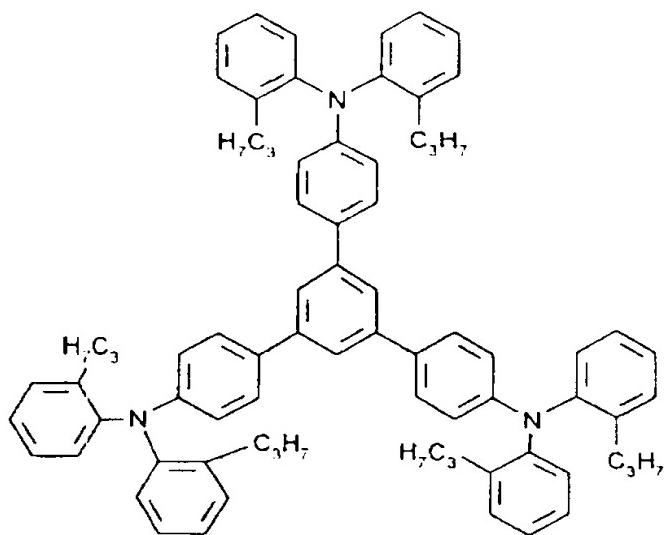
- 43 -



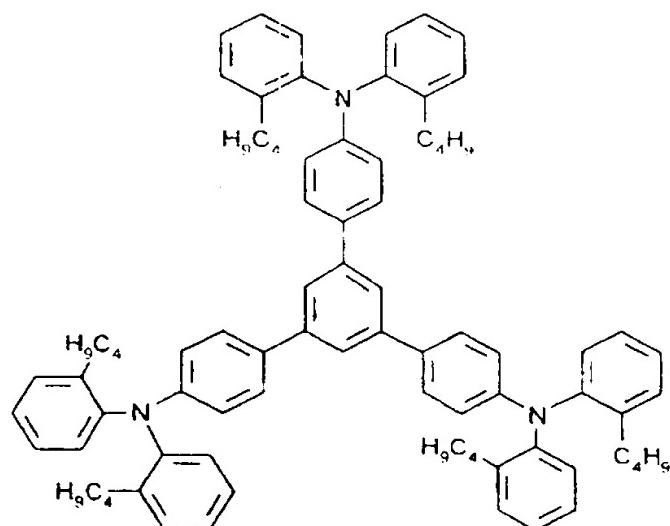
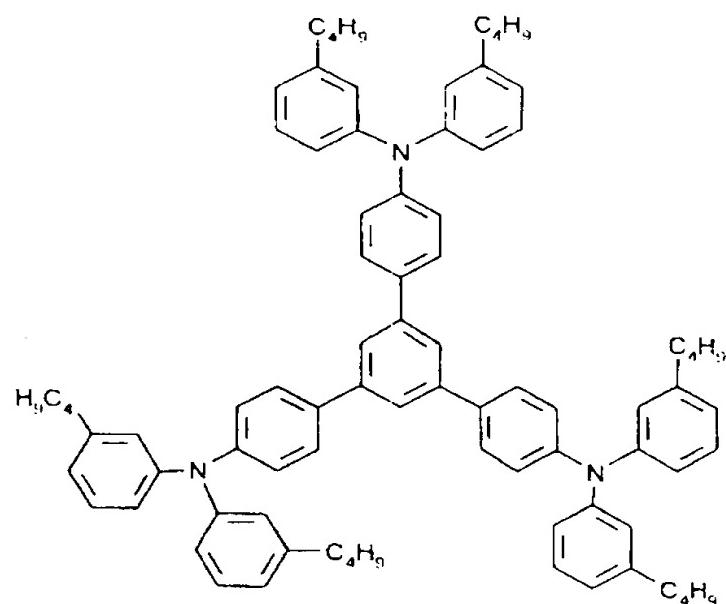
- 44 -



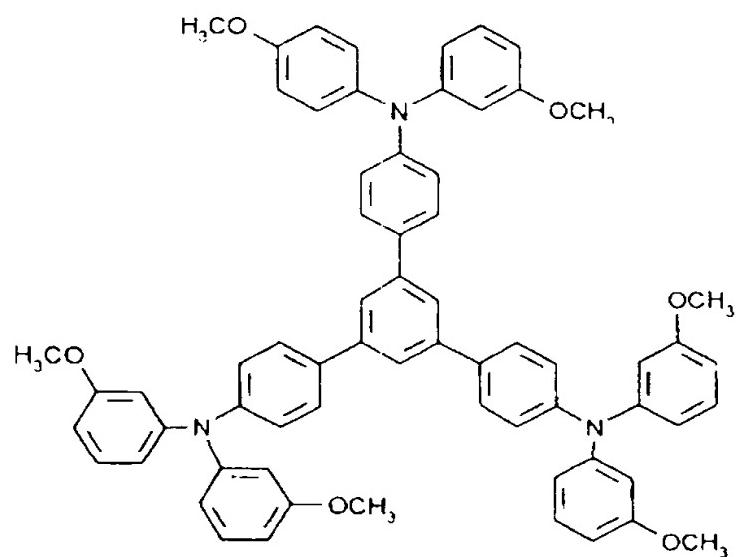
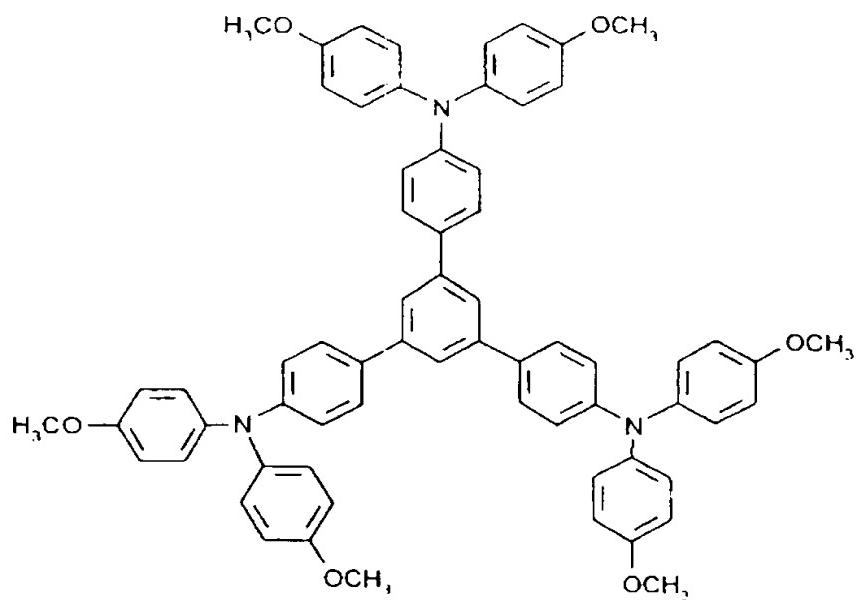
- 45 -



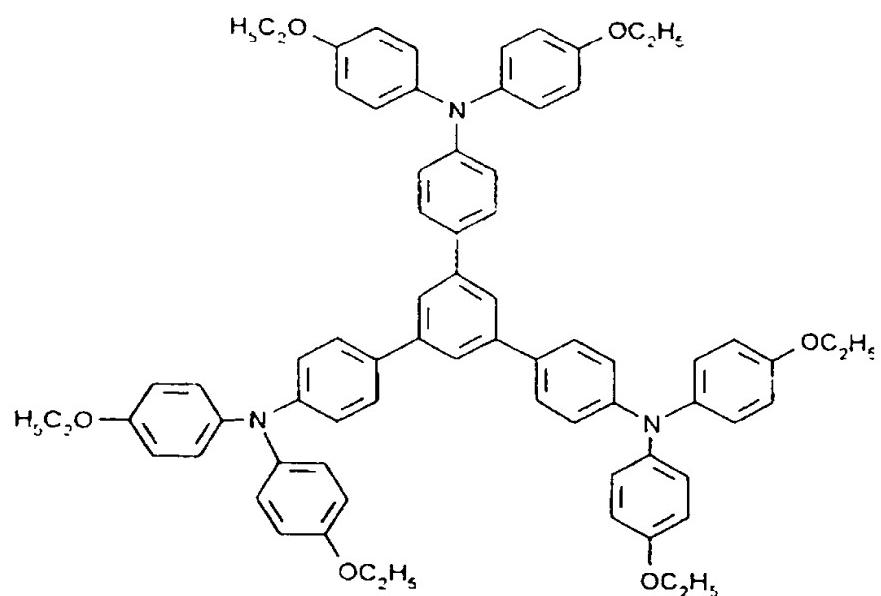
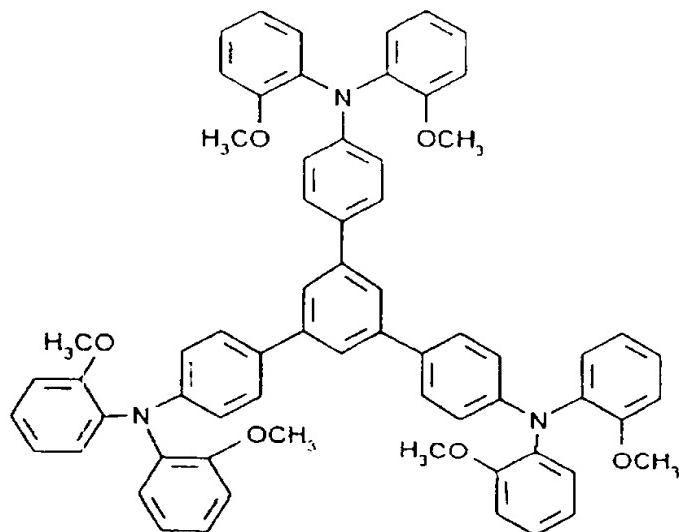
- 46 -



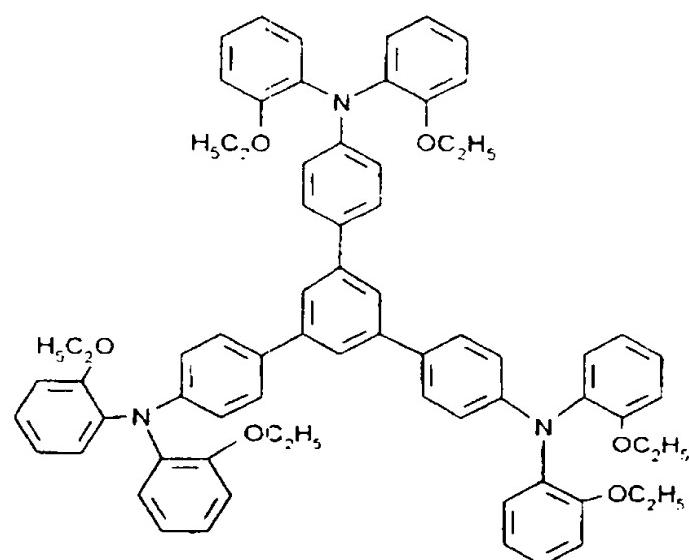
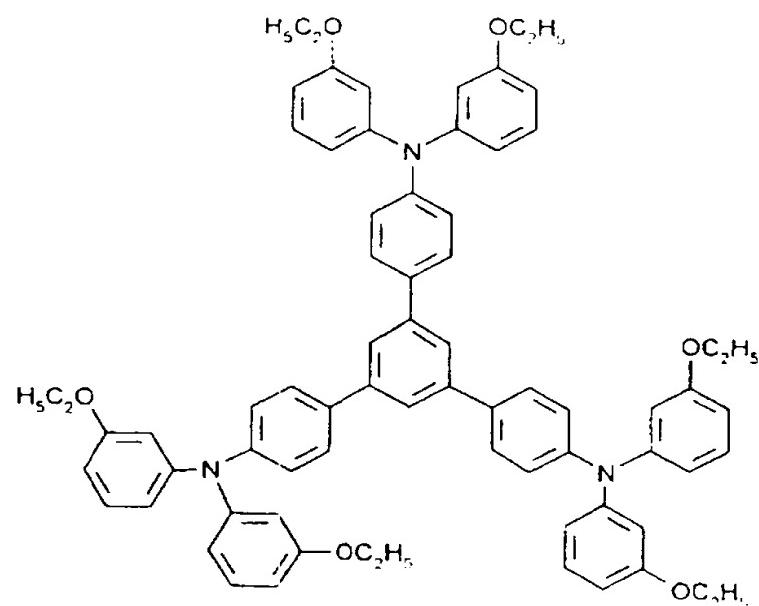
- 47 -



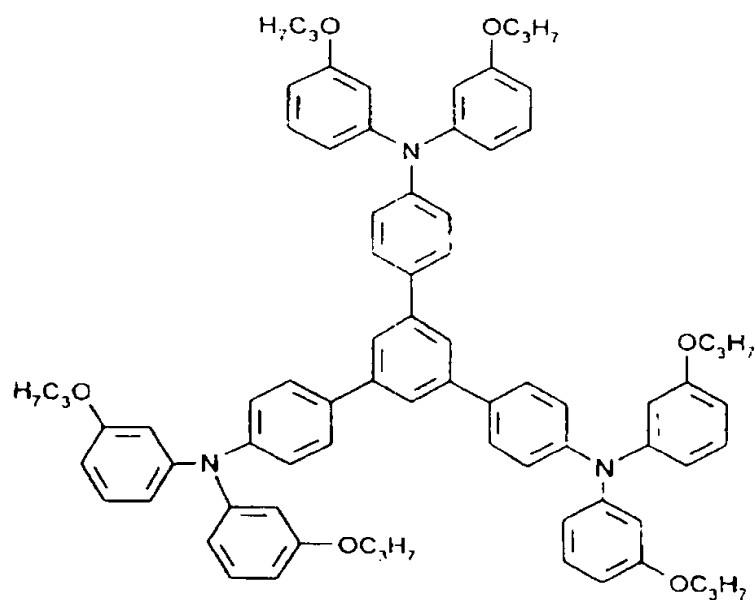
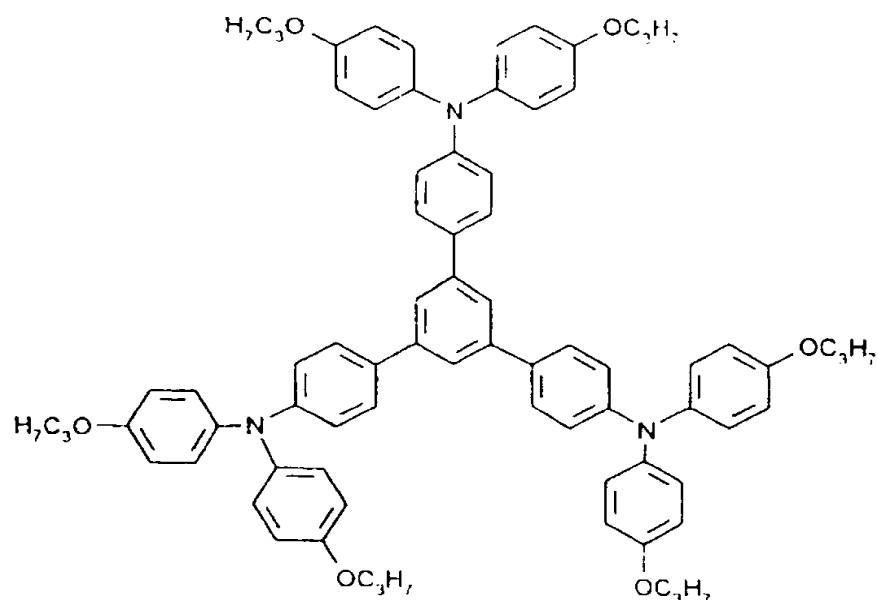
- 48 -



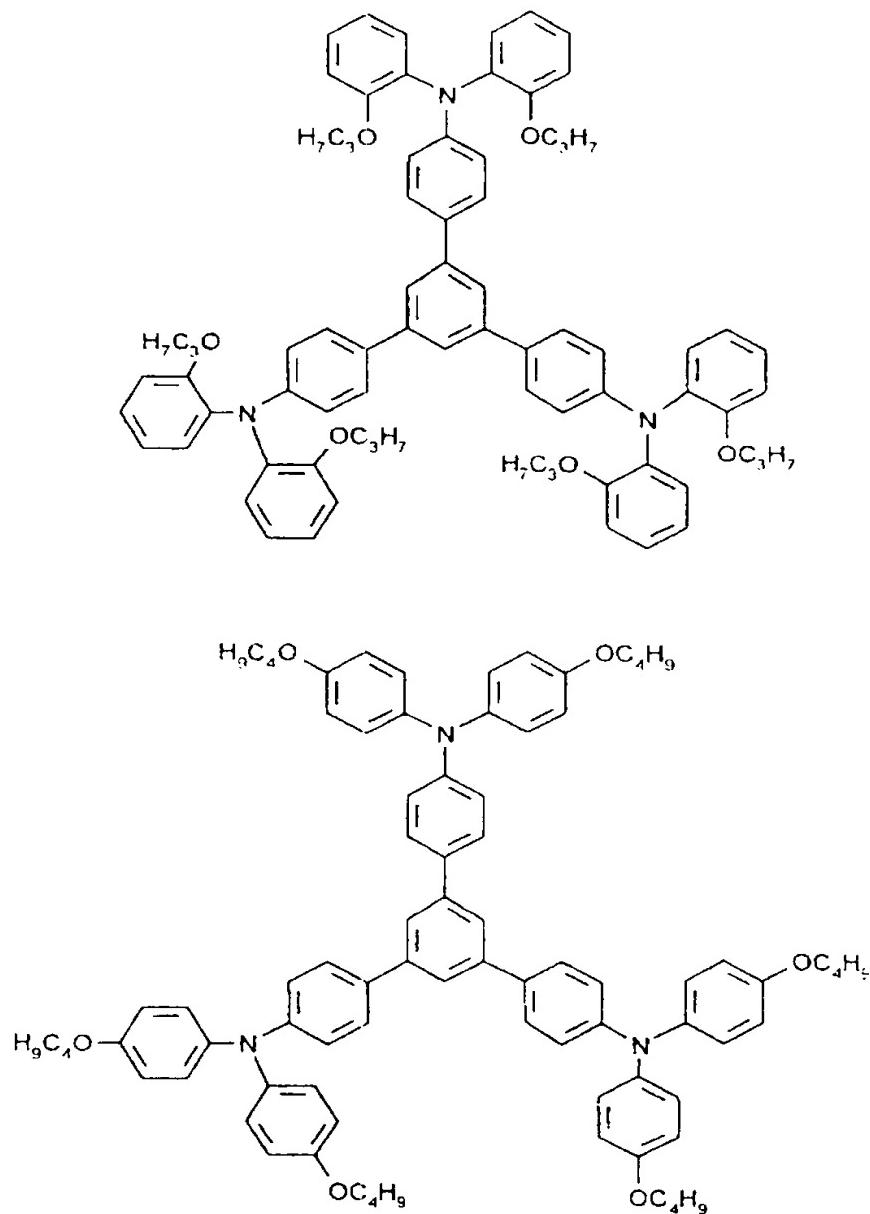
- 40 -



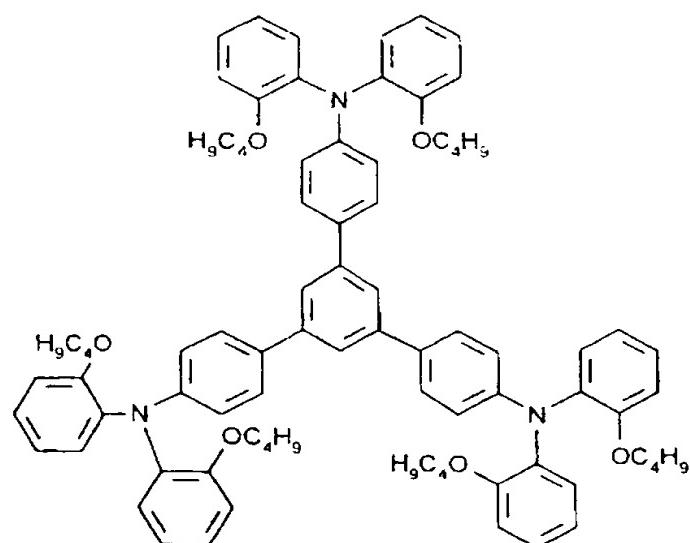
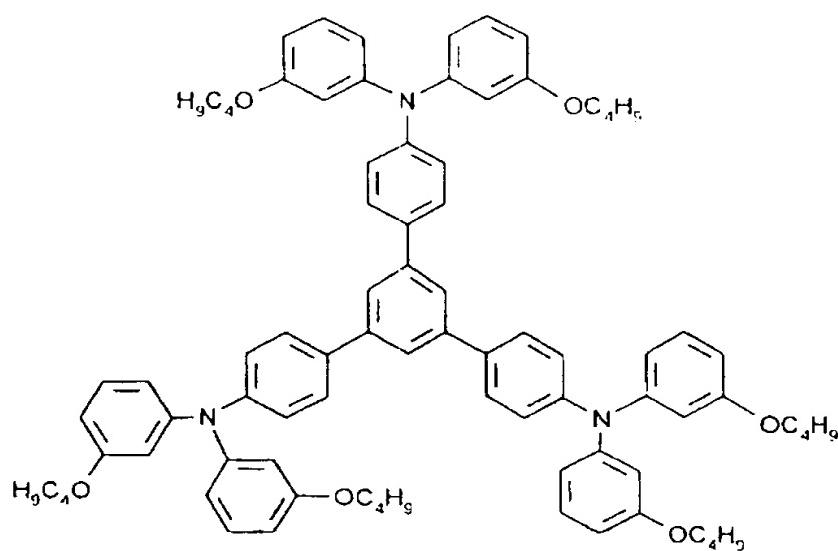
- 50 -



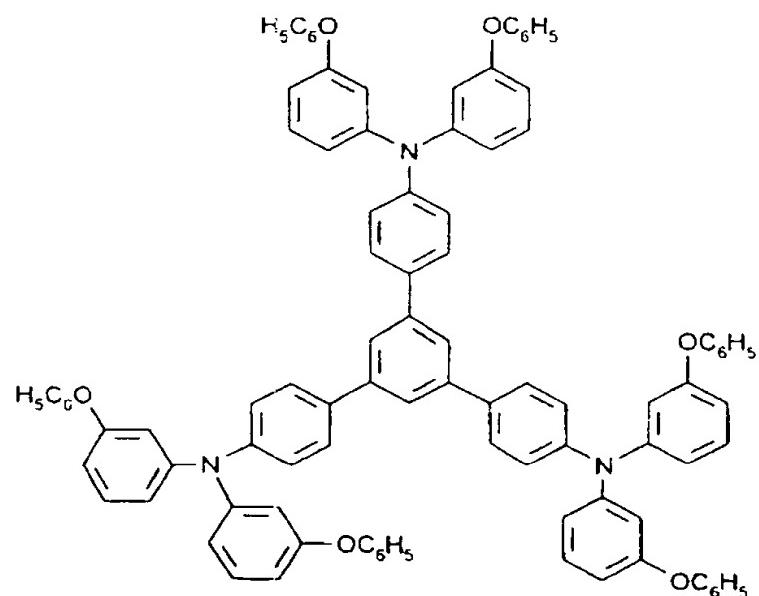
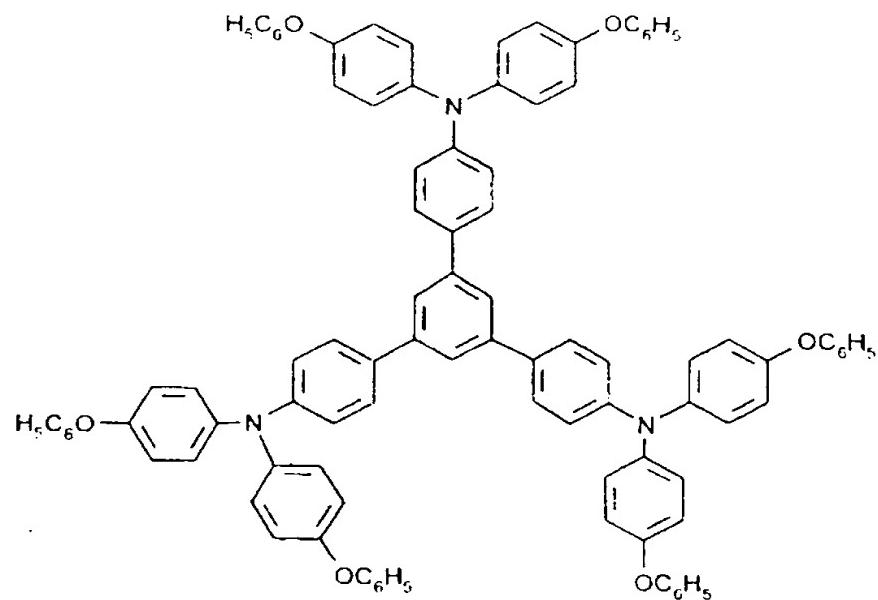
- 51 -

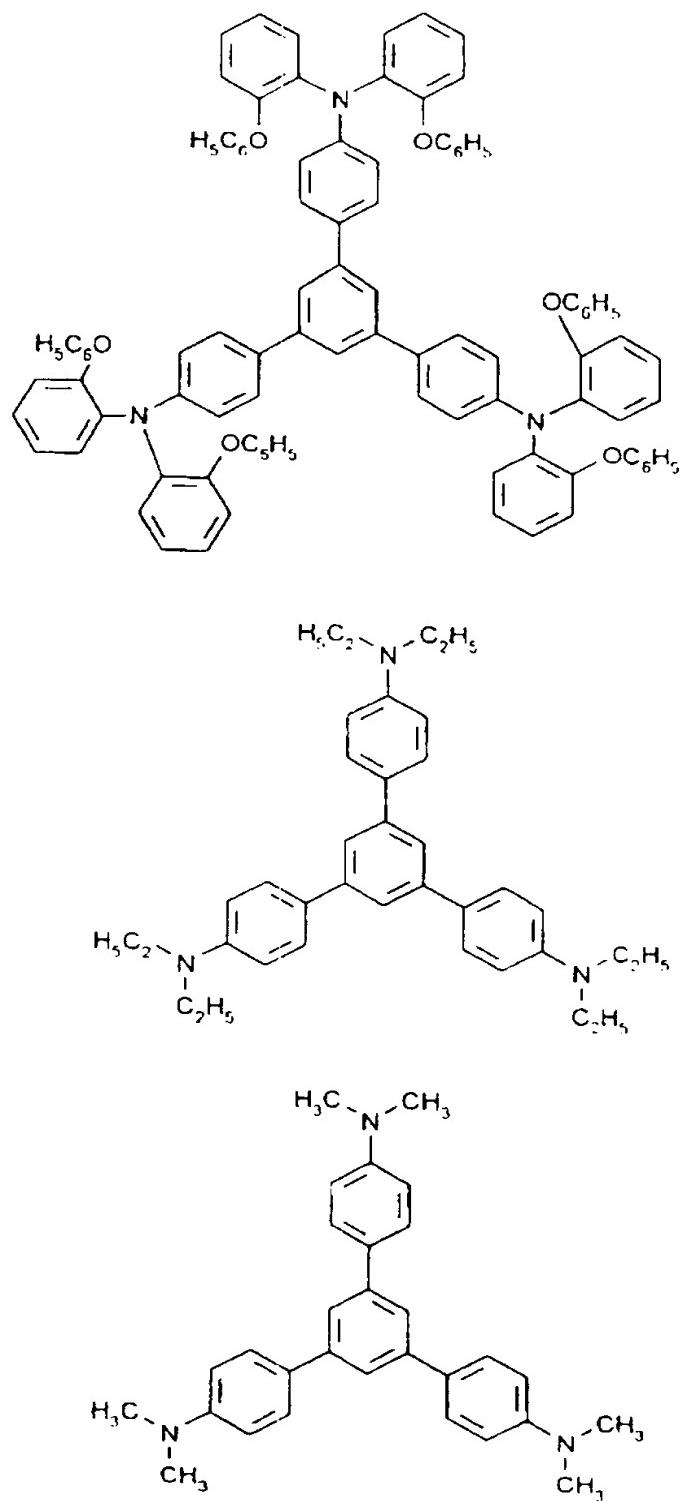


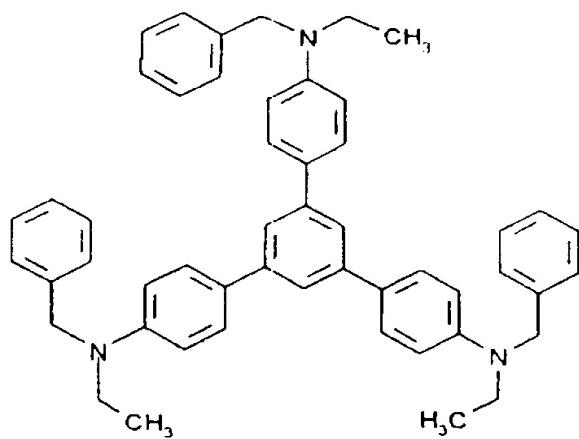
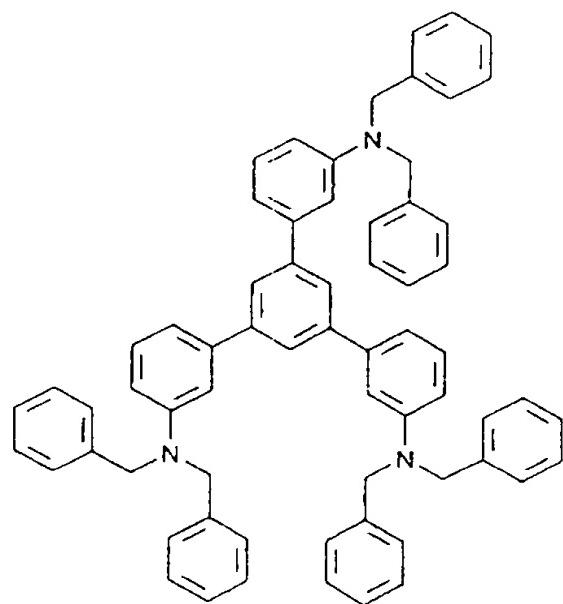
- 52 -

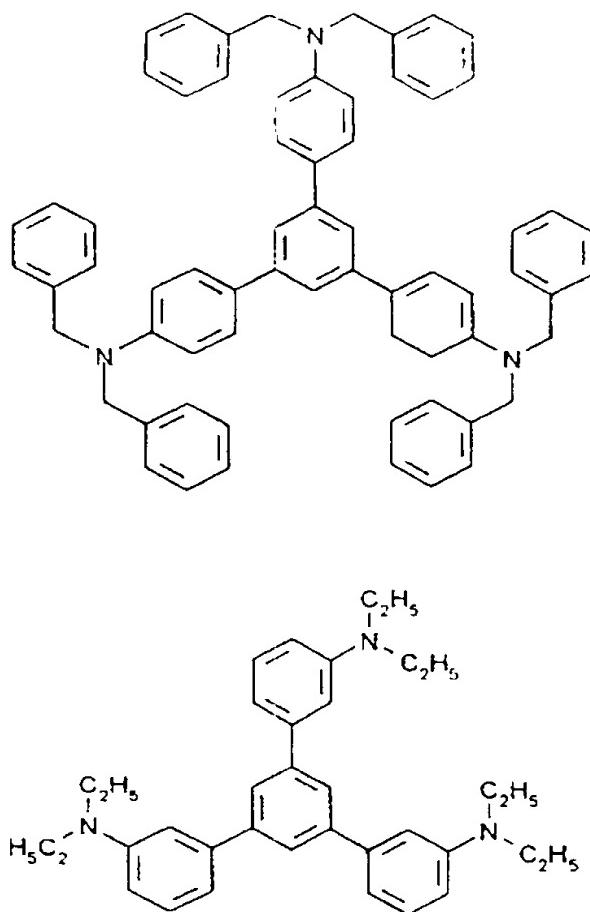


- 53 -



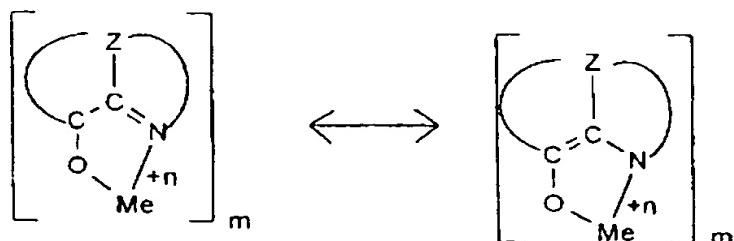






- 6 Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei Komponente B) eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist

5



worin

Me für ein Metall steht,

m eine Zahl von 1 bis 3 ist und

7. unabhängig in beiden Formen für Atome steht, die einen Kern vervollständigen, der wenigstens aus 2 kondensierten Ringen besteht.
7. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 6, wobei Me für ein-, zwei- oder dreiwertiges Metall steht, welches Chelate bildet
- 5 8. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei der transparente Binder ausgewählt ist aus der Gruppe Polycarbonate, Polyester-carbonate, Copolymeren des Styrols wie SAN oder Styrolacrylate, Poly-sulfone, Polymerisate auf Basis von Vinylgruppen-haltigen Monomeren, Polyolefine, cyclische Olefincopolymeren, Phenoxyharze
- 10 9. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 6, wobei Komponente B) ausgewählt ist aus Oxin-Komplexen (8-Hydroxychinolin-Komplexe) von  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  oder Aluminiumtris(5-methoxyoxin)<sub>R</sub> und Galliumtris(5-chloro-chinolin) oder Seltenerd-Metallkomplexen
- 10 15. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei der Gewichtsanteil der Summe der Gewichtsanteile von A) und B) im polymeren Binder im Bereich von 0,2 bis 98 Gew.-% liegt (bezogen auf 100 Gew.-% aus A + B + C) und das Gewichtsverhältnis A):B) der Komponenten A) und B) zwischen 0,05 und 20 liegt
- 20 11. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 10, wobei das elektrolumineszierende Element eine weitere ladungstransporierende Substanz aus der Gruppe der loch- und/oder elektronenleitenden Materialien enthält.
12. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 11, wobei das elektrolumineszierende Element aus einem Einschichtsystem besteht
- 25 13. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 12, wobei das elektrolumineszierende Element nur aus einer Zone besteht, die eine gegebenenfalls substituierte Tris-1,3,5-(aminophenyl)benzolverbindung, 8-Hydroxychinolin-Aluminiumsalz (Aluminiumoxilat) und Polyvinylcarbazol enthält

- 58 -

- 14 Verwendung der elektrolumineszierenden Anordnung gemäß Ansprüchen 1 bis 13 zur Be-/Hinterleuchtung, Informationsdarstellung und zum Aufbau von Segment- oder Matrixanzeigen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No  
PCT/EP 97/03439

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H05B33/14 C09K11/06 H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H05B C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 731 625 A (EASTMAN KODAK) 11 September 1996 see the whole document ---	1,3-7,9, 11-14
X	US 5 487 953 A (Y. SHIROTA & AL) 30 January 1996 see the whole document ---	1,3-7,9, 11-14
A,P	EP 0 766 498 A (EASTMAN KODAK) 2 April 1997 see the whole document -----	1,3,6,7, 9,11-14

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents .

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1997

Date of mailing of the international search report

17.10.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P. B. 5818 Patenttaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Application No
	PCT/EP 97/03439

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 731625 A	11-09-96	US 5554450 A JP 8259940 A	10-09-96 08-10-96
US 5487953 A	30-01-96	JP 7090256 A	04-04-95
EP 766498 A	02-04-97	US 5593788 A	14-01-97

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen  
PCT/EP 97/03439

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 H05B33/14 C09K11/06 H01L33/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 H05B C09K H01L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 731 625 A (EMPIRE KODAK) 11. September 1996 siehe das ganze Dokument ---	1,3-7,9, 11-14
X	US 5 487 953 A (Y. SHIROTA & AL) 30. Januar 1996 siehe das ganze Dokument ---	1,3-7,9, 11-14
A, P	EP 0 766 498 A (EMPIRE KODAK) 2. April 1997 siehe das ganze Dokument -----	1,3,6,7, 9,11-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besonders Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beweigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundensoher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundensoher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  8. Oktober 1997		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  17.10.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentsteen 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Drouot, M-C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. des Aktenzeichen  
PCT/EP 97/03439

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 731625 A	11-09-96	US 5554450 A JP 8259940 A	10-09-96 08-10-96
US 5487953 A	30-01-96	JP 7090256 A	04-04-95
EP 766498 A	02-04-97	US 5593788 A	14-01-97